

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04752

研究課題名(和文) 粒界アモルファス相からのホウ炭化物生成挙動に基づく鋼の焼入れ性向上メカニズム解明

研究課題名(英文) Clarification of hardenability improvement mechanism based on borocarbides formation behavior in the grain boundary amorphous phase

研究代表者

徳永 辰也 (Tokunaga, Tatsuya)

九州工業大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：40457453

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、鉄の結晶粒界におけるホウ素の偏析挙動に及ぼす合金元素の影響を粒界相モデルに基づく平行接線則を用いて評価し、ホウ素と合金元素の粒界偏析挙動は合金元素ホウ化物の熱力学的安定性の大小の観点から理解できることを示した。また、同様の傾向は、炭素あるいは窒素と合金元素の粒界偏析挙動においても確認された。さらに、得られた粒界偏析挙動データを用いて速度論的取扱いによる粒界析出挙動を評価した結果、合金元素の種類や添加量によるホウ化物などの化合物の熱力学的安定性の変化を通じて析出挙動が変化し、焼入れ性に影響を及ぼすことが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鋼における焼入れ性に関しては、最新の実験機器などを利用して得られた各種元素の粒界偏析挙動や粒界における化合物の生成挙動の詳細な実験データが蓄積されつつあり、これらの定量データと焼入れ性との相関について種々考察されてはいるが、未だ解明されていないのが現状である。本研究は、上記の粒界における偏析挙動や化合物生成挙動と焼入れ性との相関について、熱力学と速度論とのカップリングによる従来とはまったく異なる視点でのアプローチでそのメカニズムを解明しようというものであり、得られた成果は、実用鉄鋼材料の材質造りこみにおいて学術的および実用的に重要な焼入れ性向上メカニズムの理解につながり、波及効果も大きい。

研究成果の概要(英文)：In this study, the effect of alloying elements on the segregation behavior of boron at the grain boundaries of iron was evaluated using the Hillert's parallel tangent law based on the grain boundary phase model, and it was shown that the grain boundary segregation behavior of boron and alloying elements can be understood from the viewpoint of thermodynamic stability of alloying element borides. A similar tendency was also confirmed in the grain boundary segregation behavior of carbon or nitrogen and alloying elements. Furthermore, as a result of evaluating the grain boundary precipitation behavior by Davies-Uhlmann kinetic treatment using the obtained data on grain boundary segregation behavior, it was suggested that the precipitation behavior changes through changes in the thermodynamic stability of compounds such as boride depending on the type and amount of alloying elements added, resulting in a change in hardenability.

研究分野：材料組織学

キーワード：粒界偏析 粒界析出 状態図

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

極微量 (数 10ppm 程度) の B 添加によって鉄鋼材料の特性が大きく影響を受けることはよく知られており、特に焼入れ性向上に関しては非常に多くの研究がなされ、そのメカニズムとしては、オーステナイト粒界に偏析した B が粒界エネルギーを低下させてオーステナイト-フェライト変態を抑制するためであると考えられている。さらに、B に加えて Mo や Nb を複合添加することで B の焼入れ性向上効果が増大することが報告されている。ただし、B はほとんどの遷移金属と安定なホウ化物を形成する傾向を有しており、焼入れ性向上に有効な偏析によって粒界に固溶している B が、ホウ炭化物 (主として  $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ ) として粒界に析出すると焼入れ性向上効果が低下するとされている。これまでに粒界偏析挙動や析出挙動について実験による定量評価が行われており、先に述べた B-Mo 複合添加効果の原因については、B と Mo との引力相互作用による共偏析あるいは Mo 添加による  $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$  析出の抑制などが提案されているが、B と Mo や Nb などとの複合添加による焼入れ性向上効果のメカニズムについては未だ明らかにされていないのが現状である。

### 2. 研究の目的

本研究では、添加元素が機能するオーステナイト粒界を「過冷却されたランダム構造の液相 (アモルファス相)」として捉え、焼入れ性に影響を及ぼすホウ炭化物  $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$  などの熱力学的安定性に及ぼす遷移金属元素 TM の影響 (TM の固溶を考慮したホウ炭化物  $(\text{Fe},\text{TM})_{23}(\text{C},\text{B})_6$  などのモデリング) とアモルファス相 (過冷却された液相) の熱力学的安定性を第一原理計算と CALPHAD 法を駆使して明らかにするとともに、遷移金属 TM の違いによるアモルファス相 (オーステナイト粒界) 中の  $(\text{Fe},\text{TM})_{23}(\text{C},\text{B})_6$  などの形成能を熱力学と速度論とのカップリングにより定量化 (粒界における  $(\text{Fe},\text{TM})_{23}(\text{C},\text{B})_6$  などの生成の時間-温度-変態 (TTT) 曲線の構築) して、学術的および実用的に重要な鉄鋼材料における焼入れ性向上に及ぼす B-TM 複合添加効果のメカニズムを解明することを目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) Fe-TM-B-C 系 (TM: Ti, V, Nb, Mo) の熱力学データベース構築

Fe-TM-B-C 系 (TM: Ti, V, Nb, Mo) の熱力学データベース構築のために、Fe-TM-B-C 系に現れる液相、固溶体相 (bcc 相と fcc 相)、および  $(\text{Fe},\text{TM})_{23}(\text{C},\text{B})_6$  を主とした各種ホウ炭化物の Gibbs エネルギーを CALPHAD 法に基づく熱力学的解析により評価し、熱力学データベースを構築した。各 3 元系のうち、一部の Fe-TM-B 系については、液相が関与する相境界 (液相線温度および固相線温度など) の実験データを熱分析により取得し、そのデータを基に熱力学的解析を行って液相の三元系相互作用パラメータを評価することにより Gibbs エネルギーを定式化した。また、一部のホウ炭化物の Gibbs エネルギーについては、第一原理計算によって得られた熱力学物性値 (生成エネルギー) を用いて定式化を行った。なお、Fe-TM-C 系については、既に熱力学的解析が行われているため、本研究ではその結果を採用することとした。

#### (2) 鋼中の粒界における偏析挙動評価およびホウ炭化物の形成能評価

Fe-TM-B 三元系 (TM: Ti, Cr, Nb, Mo) を対象とし、Hillert の平行接線則に基づいて各合金系の粒界偏析挙動を評価した。なお、ここでは最近の大谷の報告に基づき、アモルファス相の Gibbs エネルギーを液相の Gibbs エネルギーで代用して計算を行った。計算に必要な液相および固溶体相の Gibbs エネルギーについては従来の熱力学的解析結果を用い、熱力学平衡計算ソフトウェア Thermo-Calc および CalTCalc を用いて粒界偏析量の計算を行った。

また、粒界におけるホウ炭化物生成挙動の評価については、オーステナイト粒界を「過冷却されたランダム構造の液相 (アモルファス相)」として捉え、アモルファス形成能評価に適用される手法を用いた。すなわち、Davies-Uhlmann の式を用いて過冷却液体からの冷却過程における結晶相晶出のための TTT 曲線 (厳密には、TTT 曲線ではなく連続冷却変態 (CCT) 曲線を求める必要があるが、アモルファス形成能評価では TTT 曲線で代用されている) を作成した。Davies-Uhlmann の取り扱いで得られる TTT 曲線は、体積分率が X になるまで結晶相が成長するのに要する時間  $t$  を示すことになるが、この計算に必要な各種入力パラメータのうち、過冷却液相からの結晶相晶出の駆動力の値および液体合金の粘性値については、それぞれ CALPHAD 法に基づく熱力学計算値および Vogel-Fulcher-Tammann の式に基づく推定値を用いた。

### 4. 研究成果

#### (1) Fe-TM-B-C 系 (TM: Ti, V, Nb, Mo) の熱力学データベース構築

Fe-Mo-B 三元系、Fe-Nb-B 三元系および Fe-Cr-B 三元系を対象とし、示差走査熱量測定により液相が関与する相境界を明らかにするとともに、合金法を用いて 900 (Fe-Mo-B 三元系および Fe-Nb-B 三元系) および 950 (Fe-Cr-B 三元系) における相平衡を実験的に明らかにした。さらに、第一原理計算により、 $(\text{Fe},\text{TM})_{23}(\text{C},\text{B})_6$  を構成する  $\text{Mo}_{23}\text{B}_6$ 、 $\text{Fe}_{20}\text{Mo}_3\text{B}_6$  などの準安定化合物や Fe-Mo-B 三元系に現れる三元化合物  $\text{FeMo}_2\text{B}$  および  $\text{Fe}_2\text{MoB}_4$  の生成エネルギーを評価した。CALPHAD 法に基づき、得られた実験結果と計算結果および従来の実験結果を用いて Fe-TM-B 三元系の熱力学的解析を行い、液相や各種ホウ炭化物のギブスエネルギーを定式化することで熱力学データベースを構築することができた。

(2) 鋼中の粒界における偏析挙動評価およびホウ炭化物の形成能評価

図 1 に Fe-TM-B 系のオーステナイト粒界に対する 700 °C での B および遷移金属元素の偏析係数の計算結果を示す。B は Fe-B 二元系において強い偏析傾向を有することが計算によって既に予測されており、その傾向は本計算結果のすべての Fe-TM-B 系においても同様であった。一方で、合金元素の粒界偏析傾向については合金元素の種類によって相違が見られた。すなわち、Ti および Nb 添加の場合は、B の高い偏析係数と併せて、B 添加による Ti および Nb の偏析係数の増加、つまりオーステナイト粒界において B と Ti あるいは Nb とが共偏析する傾向を示した。一方、Mo 添加の場合は、Mo の偏析係数は Ti や Nb 添加の場合に比べて二桁程度低く、共偏析する傾向は見られないが、これは三次元アトムプローブ法による実験結果と一致する結果であった。Cr 添加の場合は、Ti あるいは Nb 添加と Mo 添加の場合との中間程度の偏析挙動を示した。本計算結果から遷移金属元素の種類によって B との共偏析の挙動が異なっていることが予測されたが、上記の傾向については B と遷移金属元素との相互作用の大小が関係しているのではないかと考えられる。図 2 は、700 °C における各種の金属ホウ化物の生成 Gibbs エネルギーの値を B 原子 1 mol あたりの計算値 (RICT-Cermet ver. 0.9 データベースを用いて CaTCalc で計算) でプロットしたものである。この図から、本計算における B と合金元素との共偏析の傾向については金属ホウ化物の生成 Gibbs エネルギーの大小の傾向 (IV 族元素のホウ化物の値は Fe ホウ化物よりも非常に負に大きく、VII 族や VIII 族元素のホウ化物は Fe ホウ化物と同程度であり、V 族や VI 族のホウ化物はこれらの中間の値) に対応していることが分かる。つまり、B と合金元素との共偏析については、B と合金元素との相互作用の大小が関係し、金属ホウ化物の形成傾向から推測できるのではないかと考えられる。同様の傾向は、炭素あるいは窒素と遷移金属元素の粒界偏析挙動においても確認された。

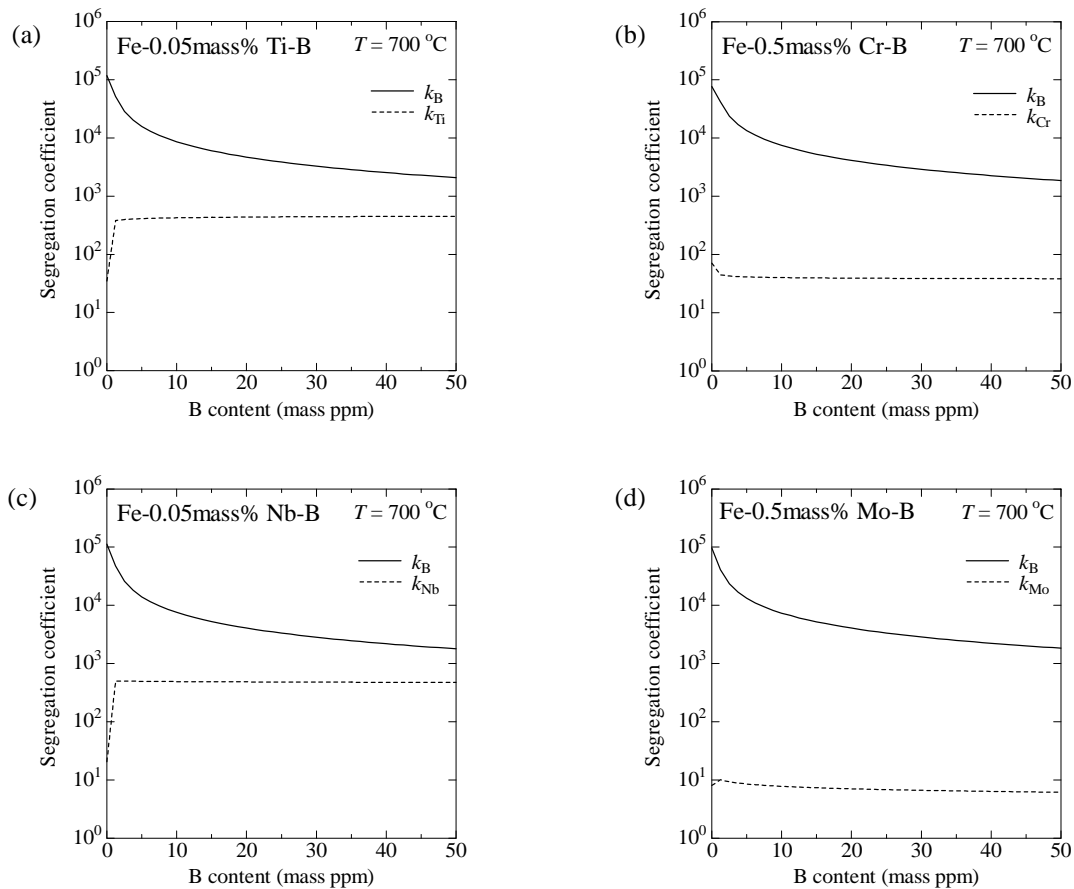


図 1 (a) Fe- 0.05 mass % Ti-B, (b) Fe-0.5 mass % Cr-B, (c) Fe-0.05 mass % Nb-B, および(d) Fe-0.5 mass % Mo-B 三元系のオーステナイト相の結晶粒界におけるホウ素 (B) と遷移金属元素の偏析係数の 700 °C での計算結果。

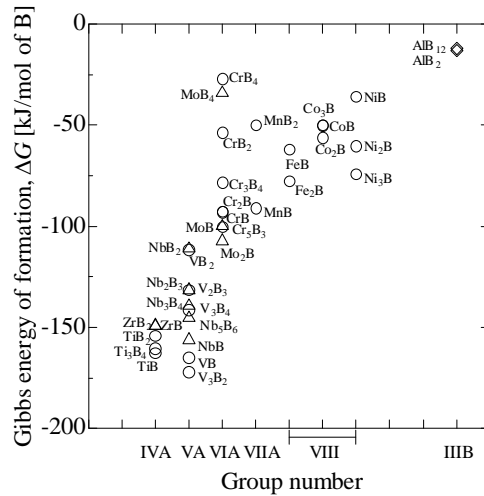


図 2 700 における各種金属ホウ化物の生成 Gibbs エネルギーの計算結果 .

粒界析出の評価の一例として Fe-Mo-B-C 系で得られた結果について以下に述べる . TTT 曲線の計算に必要なアモルファス相 (鋼中の結晶粒界に相当) の合金組成を得るために、まず、この四元系における粒界偏析濃度を評価した . 得られた偏析濃度を用いて、CALPHAD 法と Davies-Uhlmann の速度論的取扱いとのカップリングにより、粒界における析出挙動を表す TTT 曲線を計算した . 得られた結果から、粒界析出挙動に及ぼす Mo 添加の効果については、Mo 添加量の増加に伴って C 曲線のノーズが長時間側にシフトすることで  $(\text{Fe}, \text{Mo})_{23}(\text{B}, \text{C})_6$  の析出が抑制されること、また Mo 添加量をさらに増加させると三元ホウ化物の C 曲線のノーズが短時間側にシフトして析出が容易になることが予測されたが、これらの計算結果は、Mo を添加すると焼入れ性が向上し、Mo の添加量をさらに増加させると焼入れ性が低下するという報告データと定性的には符合する傾向が得られた . 以上より、合金元素の種類や量に応じてオーステナイト相の結晶粒界における偏析挙動 (組成) が変化し、粒界における析出挙動は粒界の組成に応じて変化することから、鋼の焼入れ性に及ぼす合金元素の影響は粒界偏析挙動と析出挙動の両方を考慮することで理解できると思われる .

#### < 引用文献 >

- M. Hillert: Lectures on the Theory of Phase Transformations, H.I. Aaronson ed., AIME, New York, (1975), 36.
- H. Ohtani: Proc. 3rd Int. Symp. on Steel Science, Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo (2012), p. 99.
- D. R. Uhlmann: J. Non-Cryst. Solids, 7 (1972), 337.
- H. A. Davies: Phys. Chem. Glasses, 17 (1976), 159.
- J. Takahashi, K. Ishikawa, K. Kawakami, M. Fujioka, N. Kubota: Acta Mater. 133 (2017), 41.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 元村優太, 徳永辰也, 恵良秀則, 菟浦一久, 長谷部光弘, 大谷博司	4. 巻 61
2. 論文標題 鉄中における窒素の粒界偏析に及ぼす合金元素の影響	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 熱処理	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
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3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Tatsuya Tokunaga, Yuta Motomura, Hidenori Era, Hiroshi Ohtani
2. 発表標題 Thermodynamic Evaluation of Grain Boundary Segregation and Precipitation Behavior in Steels
3. 学会等名 CALPHAD XLVIII (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 徳永辰也, 三浦誠司, 大谷博司
2. 発表標題 金属材料中における粒界偏析と鈴木効果の熱力学的評価
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 「高温材料の高強度化」研究会 第4回研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 元村優太, 徳永辰也, 菟浦一久, 長谷部光弘, 大谷博司
2. 発表標題 鉄中における窒素の粒界偏析に及ぼす合金元素の影響
3. 学会等名 第90回 (2020年秋季) 日本熱処理技術協会講演大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 徳永辰也, 大谷博司	4. 発行年 2021年
2. 出版社 日本鉄鋼協会	5. 総ページ数 -
3. 書名 日本鉄鋼協会「鉄鋼中の軽元素と材料組織および特性」研究会 成果報告書	

〔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	恵良 秀則  (Era Hidenori)  (00127987)	九州工業大学・大学院工学研究院・教授   (17104)	2018年度

	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
研究協力者	大谷 博司  (Ohtani Hiroshi)  (70176923)	東北大学・多元物質科学研究所・教授   (11301)	

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