

令和 6 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14433

研究課題名（和文）溶質元素間相互作用を駆使した鉄合金の粒界偏析制御

研究課題名（英文）Control of grain boundary segregation in ferrous alloys using interaction between solute elements

研究代表者

張 咏ジエ（Zhang, Yongjie）

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：40793740

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：多結晶金属材料の粒界における溶質偏析は、材料の諸性質が大きな影響をおよぼす。本研究では、BCC鉄におけるCやP、N、Snに着目し、粒界性格の影響を考慮した上で、溶質間相互作用が粒界偏析におよぼす影響を、三次元アトムプローブを用いた定量評価により解明した。Fe-P二元合金では、Pの偏析量が粒界方位差とともに増加した。その他のFe-X二元合金における大角粒界では、溶質偏析量が添加量とともに線形的に増加せず、溶質間の反発的な相互作用が見られた。さらに、Fe-P-CとFe-Sn-C三元合金では、PとSnの偏析がC添加により抑制される傾向が見られ、Cとの反発的な相互作用が寄与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

本研究で明らかとなったBCC鉄における溶質偏析におよぼす粒界性格の影響により、過去の研究で報告された結果の位置づけが明確になると考えられる。また、溶質間相互作用の寄与に関する知見に基づき、鉄合金における各種溶質の共偏析・競合偏析現象を制御することが可能になる。さらに、それらの現象の本質的理解により、カーボンニュートラルの達成に向けて、溶質偏析の制御に基づいた実用鋼の機械的特性向上が期待される。

研究成果の概要（英文）：Solute segregation at grain boundaries in polycrystalline metals has strong effects on various material properties. In this study, the segregation behaviors of C, P, N and Sn in bcc-Fe were investigated. By considering the influence of grain boundary character, quantitative evaluation using three-dimensional atom probe was performed to clarify the influence of interaction between solute elements on grain boundary segregation. In the Fe-P binary alloy, the segregation amount of P increased with larger boundary misorientation. As for the high-angle grain boundaries in the other Fe-X binary alloys, the segregation amounts did not increase linearly with the addition amounts, indicating the repulsive interaction between each element. Furthermore, in the Fe-P-C and Fe-Sn-C ternary alloys, the segregation of P and Sn was suppressed by C addition, which revealed the role played by their repulsive interaction with C.

研究分野：金属材料の組織制御

キーワード：粒界偏析 鉄鋼材料 合金元素 溶質元素間相互作用 アトムプローブ

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

多結晶金属材料の粒界における溶質偏析は、機械的特性や耐腐食性など材料の諸性質が大きな影響をおよぼす。近年、カーボンニュートラルの観点で輸送機器の軽量化や構造物の小型化、さらに安全性を確保するために、最も基本的かつ重要な構造材料である鉄鋼材料において、粒界偏析の制御による高強度化・高靱性化の両立が求められる。従来の粒界偏析理論では、平衡状態において粒界を横切って溶質の化学ポテンシャルは粒内のものと等しくなり、粒界におけるエントロピーの効果により溶質偏析が生じるようになると知られている。溶質偏析傾向の強さを表す偏析エネルギーは、一般的に温度によらず元素ごとに一定であると考えられている。しかし、粒界方位差や面方位などの違いにより粒界整合性が変化し、それに伴い溶質の偏析量も変化することが多く報告されている。また、実際に使用されている鉄鋼材料のほとんどには、複数の合金元素が添加されているため、粒界における溶質偏析挙動が互いに影響され、共偏析・競合偏析現象が生じることが予想される。従って、高精度な粒界偏析制御には、粒界性格の影響を考慮した上で、偏析挙動におよぼす溶質元素間の相互作用の影響を考える必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、BCC フェライト鉄における C, P, N, Sn などの添加元素・不純物元素の平衡粒界偏析におよぼす粒界性格の影響を明らかにした上で、溶質偏析挙動におよぼす元素間相互作用の影響を実験的な解析手法を用いて解明することを目的とする。得られた結果に基づき粒界偏析の熱力学的な検討を行い、鉄鋼材料の機械的特性向上を目指した合金組成や熱処理プロセスなどの条件の最適化の指導原理を構築する。

3. 研究の方法

同種元素間の相互作用の影響を調査するため、異なる添加量を有する Fe-C や Fe-P, Fe-N, Fe-Sn 二元合金を用いた。なお、Fe-C と Fe-N 合金はそれぞれ高純度 Fe に対し、 $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ 混合ガスによる浸炭処理および $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 混合ガスによる窒化処理により作製され、C と N の最大添加量をそれぞれ 50 mass ppm と 0.1 mass% とした。また、P と Sn の最大添加量を 0.02 mass% と 1.0 mass% とした。一方、異種元素間の相互作用の影響を調査するため、一部の Fe-P および Fe-Sn に対して浸炭処理を行い、作製した Fe-P-C および Fe-Sn-C 三元合金を用いた。

各合金を 600°C において、溶質偏析が平衡状態に至るまで十分に長い時間の 24 h 以上で焼鈍処理後、水冷で組織を凍結した。機械研磨および電解研磨された試料について電子線後方散乱回折 (EBSD) 測定を行い、フェライト粒界の方位差を測定した。また、集束イオンビーム (FIB) 加工による断面観察から、粒界面方位を解析した。さらに、粒界性格が評価されたフェライト粒界を含む針状試料を FIB 加工により作製し、粒界における溶質偏析量を三次元アトムプローブ (3DAP) により定量測定した。なお、3DAP 測定の収差に起因する粒界偏析幅の広がりの影響を解消するため、偏析量の評価には粒界における単位面積あたりの過剰原子数 (interfacial excess) を用いた。また、McLean の式を用いて各溶質の偏析エネルギーを算出し、偏析量に伴う偏析エネルギーの変化に基づき元素間相互作用の影響を評価した。

4. 研究成果

(1) 溶質偏析におよぼす粒界性格の影響

図 1 に一例として、Fe-0.01 mass%P 二元合金の 600°C 焼鈍材における小角粒界 (方位差 $\theta=10.2^\circ$) と大角粒界 ($\theta=42.2^\circ$) 近傍の P 原子マップと対応する粒界面垂直方向の一次元 P 濃度プロファイルを示す。いずれの粒界においても P の濃化が見られ、偏析量は大角粒界のほうが高い。同様な測定は他の粒界に対しても行い、得られた P 偏析量の粒界性格依存性を図 2 に示す。粒界方位差が大きいほど整合性の低下につれて粒界偏析量が高くなる傾向が見られるが、特に大角粒界について同等な方位差でも大きな分散があることが分かった。粒界面方位の解析に基づき、方位差を傾角成分とねじれ成分に分離した結果、P 偏析に対する傾角成分の寄与のほうが比較的に大きいことが分かった。

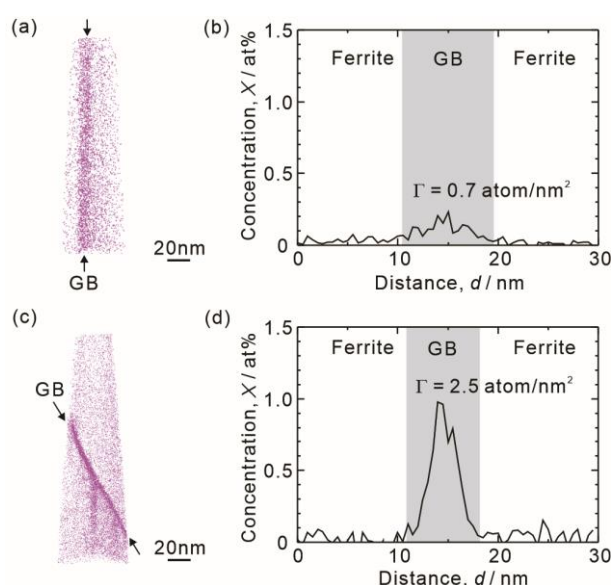


図 1 Fe-P 合金における (a) 小角と (c) 大角粒界の P 原子マップと (b)(d) 面直方向の P 濃度プロファイル。

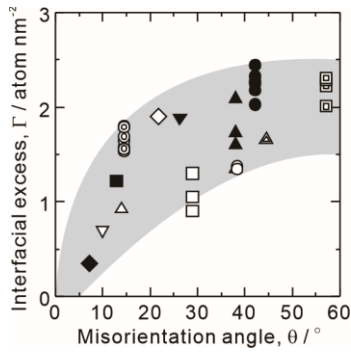


図2 Fe-P合金におけるPの粒界偏析量の方位差依存性。

(2) 溶質偏析におよぼす同種元素間相互作用の影響

前節のP偏析におよぼす粒界性格の影響に関する実験結果を踏まえ、異なる添加量のFe-C, Fe-Nなどの二元合金に対して、傾角成分のみを有する大角粒界(θはおおよそ40°)に粒界性格を揃えた上で、溶質偏析量の比較を行った。図3にCまたはNの添加量に対する粒界偏析量の変化を示す。なお、図中の実線は同種元素間に相互作用が存在しないと仮定した理想溶体近似でのMcLeanの式で予測した偏析量である。CとNの添加量の増加につれて偏析量が直線的に増加せず、理想溶体近似からの乖離が生じている。図4にCとNの偏析量から求めた偏析エネルギーの濃度依存性を示す。NよりもCの粒界偏析エネルギーのほうが大きく、偏析傾向が強いことが分かった。また、CとNの両方とも偏析量が多いほど、偏析エネルギーが低下し、粒界におけるC-CまたはN-N間の反発的な相互作用による結果であると考えられる。それらの相互作用の大きさはおおよそ100 kJ/mol程度であることが、熱力学計算の結果から明らかとなった。同様な同種元素間の反発的な相互作用の影響による粒界偏析の抑制効果は、Fe-PとFe-Sn二元合金においても確認された。

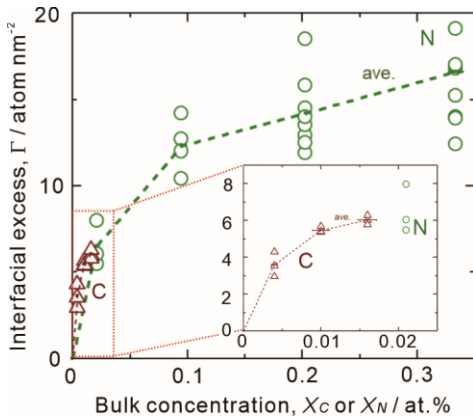


図3 Fe-CとFe-N合金におけるCとNの粒界偏析量の添加量依存性。

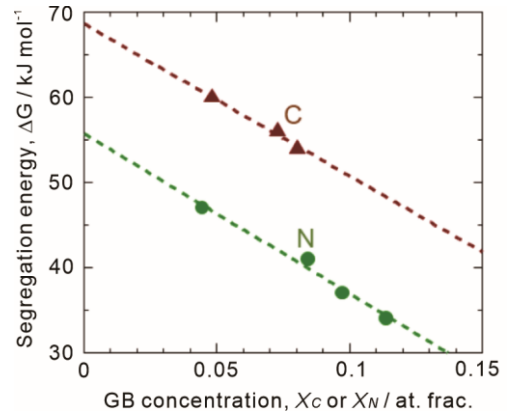


図4 Fe-CとFe-N合金におけるCとNの偏析量に伴う偏析エネルギーの変化。

(3) 溶質偏析におよぼす異種元素間相互作用の影響

前節と同様な解析手法を用い、Fe-P-CとFe-Sn-C三元合金におけるP-CとSn-Cのような異種元素間相互作用の影響を調査した。図5にFe-P-C合金における同種元素間の相互作用を考慮した上で、CとPの粒界偏析量に対する偏析エネルギーの変化を示す。CまたはPが粒界に偏析することにより、他元素の偏析エネルギーが低下し、互いに偏析を抑制する効果があることが分かった。熱力学計算の結果から、その反発的な相互作用の大きさはおおよそ45 kJ/mol程度であると見積もられた。同様な競合偏析現象は、SnとCを添加した三元合金においても確認された。以上の結果に基づき、実用鋼におけるPやSnなどの不純物元素の粒界偏析に起因する脆化を抑制するため、合金組成または熱処理プロセス条件の調整によるC粒界偏析の制御は極めて重要であることが本研究での実験調査により明らかとなった。

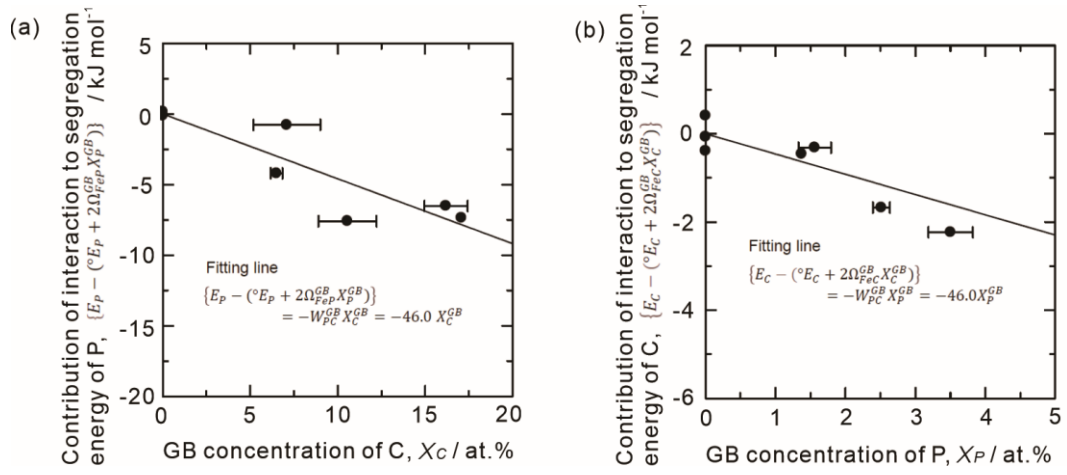


図 5 Fe-P-C 合金における(a)C 偏析量に伴う P 偏析エネルギーの変化および(b)P 偏析量に伴う C 偏析エネルギーの変化。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Zhang Yongjie, Miyamoto Goro, Furuhashi Tadashi	4. 巻 212
2. 論文標題 Enhanced hardening by multiple microalloying in low carbon ferritic steels with interphase precipitation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 114558 ~ 114558
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2022.114558	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Dong Haokai, Zhang Yongjie, Miyamoto Goro, Inomoto Masahiro, Zhang Weiwen, Liu Lehua, Chen Hao, Furuhashi Tadashi	4. 巻 222
2. 論文標題 Heterogeneous segregation behavior of Nb at the stepped migrating interface during phase transformation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 115038 ~ 115038
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2022.115038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Dong Haokai, Zhang Yongjie, Miyamoto Goro, Chen Hao, Furuhashi Tadashi	4. 巻 -
2. 論文標題 On the role of Nb interface segregation in ferrite transformation of low carbon steels	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proceedings of the International Conference on Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials 2022	6. 最初と最後の頁 75-77
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 オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Dong Haokai, Zhang Yongjie, Miyamoto Goro, Inomoto Masahiro, Chen Hao, Yang Zhigang, Furuhashi Tadashi	4. 巻 215
2. 論文標題 Unraveling the effects of Nb interface segregation on ferrite transformation kinetics in low carbon steels	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 117081 ~ 117081
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2021.117081	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Zhang Y.-J., Chandiran E., Dong H.-K., Kamikawa N., Miyamoto G., Furuvara T.	4. 巻 73
2. 論文標題 Current Understanding of Microstructure and Properties of Micro-Alloyed Low Carbon Steels Strengthened by Interphase Precipitation of Nano-Sized Alloy Carbides: A Review	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 JOM	6. 最初と最後の頁 3214 ~ 3227
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11837-021-04882-w	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 該当する

1. 著者名 Zhang Yongjie, Ikeda Kohei, Kitsuya Shigeki, Miyamoto Goro, Furuvara Tadashi	4. 巻 249
2. 論文標題 Grain boundary character dependence of phosphorus segregation at ferrite grain boundaries in a high-purity iron-phosphorus binary alloy	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 116170 ~ 116170
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2024.116170	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8件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Yongjie Zhang, Goro Miyamoto, Tadashi Furuvara
2. 発表標題 Interphase Precipitation of Nano-Sized Alloy Carbide in V-Nb and V-Ti Multiple Microalloyed Low-Carbon Steels
3. 学会等名 The 8th International Conference on Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yongjie Zhang, Goro Miyamoto, Tadashi Furuvara
2. 発表標題 Interphase Precipitation and Resultant Strengthening in V-Ti and V-Nb Multiple Microalloyed Low-Carbon Steels
3. 学会等名 The 6th International Conference on ThermoMechanical Processing (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 張咏杰, 山崎康一郎, 宮本吾郎, 古原忠
2. 発表標題 Fe-P-Cフェライト合金の粒界偏析における元素間相互作用
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第184回秋季講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 張咏杰, 梅田岳昌, 諸岡聡, 宮本吾郎, 古原忠
2. 発表標題 Fe-C-Mn共析鋼におけるパーライト成長の速度論
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第185回春季講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yongjie Zhang, Kohei Ikeda, Koichiro Yamasaki, Goro Miyamoto, Tadashi Furuhara
2. 発表標題 Effects of Carbon and Molybdenum Additions on Grain Boundary Segregation of Phosphorus in Ferrite
3. 学会等名 Virtual-Asia Steel 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 張咏杰
2. 発表標題 アトムプローブ解析を利用した鉄鋼材料のナノ析出制御
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第183回春季講演大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 張咏杰, 宮本吾郎, 古原忠
2. 発表標題 低炭素鋼におけるVC相界面析出におよぼすフェライト/オーステナイト方位関係の影響
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第77回学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山崎康一郎, 張咏杰, 宮本吾郎, 古原忠
2. 発表標題 炭素添加によるフェライト粒界でのリン偏析の抑制効果
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第182回秋季講演大会
4. 発表年 2021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

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