

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23246130

研究課題名(和文) 非金属化合物を核とした鋼の結晶生成と高性能鋼への応用

研究課題名(英文) Phase transformation of steel nucleating from non-metallic compounds and its application to high-performance steel

研究代表者

小関 敏彦 (KOSEKI, TOSHIHIKO)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70361532

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 38,100,000円、(間接経費) 11,430,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、鋼中の非金属化合物からの鋼の相変態の詳細な検討を通し、非金属/金属界面からの金属結晶の核生成・成長を明らかにすることにある。本研究ではbccフェライト()と整合性の高いB-N方位関係を持つB1型化合物を用いて検討した。化合物からの鋼の相変態は、過冷度が小さく拡散変態の場合は化合物とB-N方位関係を保ちながら への変態が進むが、過冷度が大きく、比較的低温での変位型変態の場合は、母相のfccオーステナイトとK-Sの方位関係を持ちつつ化合物とはB-Nあるいはそれに次ぐ低指数面の平行方位関係を持つ が優先的に核生成・成長することがわかった。

研究成果の概要(英文)：The primary objective of the study is to investigate the phase transformation behavior of steel starting from nonmetallic compounds dispersed in steel and to clarify the nucleation and growth mechanisms from the compound-steel interface. The compounds used in this study are B1-type compounds which have so-called Baker-Nutting (B-N) coherent orientation relationship with bcc ferrite. It was found that ferrite starting from the compounds kept the B-N orientation relationship with the compounds when the transformation proceeded by diffusional transformation mechanism with relatively small undercooling. On the other hand, when the transformation proceeded by displacive transformation mechanism with larger undercooling, preferential nucleation and growth of ferrite was found when the ferrite has either the B-N or other low-index parallel orientation relationship together with the Kurdjumov-Sachs (K-S) orientation relationship with fcc austenite.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：複合材料・表界面工学

キーワード：鉄鋼材料 相変態 フェライト 格子整合 異質核生成

1. 研究開始当初の背景

鋼の溶接金属および溶接熱影響部における組織の粗大化、靱性の低下に対して、鋼中の介在物を核とする粒内フェライト (IGF) による組織微細化が検討され適用されてきた。

IGF 生成に寄与する因子の一つとしてフェライト / 化合物間の格子整合性が挙げられ、特に TiN などの B1 型の化合物は Baker-Nutting の関係 (B-N 関係、 $\{100\}B1//\{100\}$ かつ $\langle 100 \rangle B1 // \langle 110 \rangle$) と呼ばれる良好な格子整合性を持ち、比較的高温域で拡散変態により生じるポリゴナルフェライト (PF) の有効核であることが多く報告されている。

一方、高強度溶接金属で広く適用されているアシキュラーフェライト (AF) は比較的低温の変位型変態によって生成すると考えられ、母相であるオーステナイト (γ) と Kurdjumov-Sachs の関係 (K-S 関係、 $(111)_{\gamma} // (110)_{\alpha}$ かつ $[1-10]_{\gamma} // [1-11]_{\alpha}$) と呼ばれる方位関係を持つことが知られているものの γ / AF / 化合物間の結晶方位関係の寄与については十分な理解には至っていない。

そこで本研究では、B1 型化合物の単結晶を鋼中に埋め込み、鋼 / 化合物のモデル界面から比較的低温で変位型の変態を誘起し、フェライト / 化合物間の結晶方位関係、変態に及ぼすその寄与について、化合物の組成や保持時間、変態の駆動力を変えて検討した。

また、化合物上のフェライト変態は、異相界面上での核生成であることから、核生成サイトとなる化合物相、オーステナイト (γ , fcc) 母相、核生成するフェライト (α , bcc) 相の界面エネルギーのバランスによって γ の生成が決まる。しかし、核生成段階の α の生成挙動や結晶学的な特徴に関しては未だに明らかになっていない。そこで本研究では、これを明らかにするために、 γ の異質核生成に有効とされる B1 型の酸化物の基板に接触するサブミクロンサイズのランダムな単結晶粒子を作成し、その界面から α 変態を起こして、それらの結晶学的特徴を調査した。それらの結果をもとに、鋼の変態温度および変態駆動力が、異質核生成挙動に及ぼす影響を検討した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、鋼中の非金属化合物からの鋼の相変態の詳細な検討を通し、非金属 / 金属界面からの金属結晶の核生成・成長を明らかにすることにある。具体的には、高温相オーステナイト (γ) から、様々な過冷度で拡散型あるいは変位型変態機構によって変態生成するフェライト (α) に関して、 γ の異質核生成に有効とされる B1 型の酸化物界面から核生成挙動の解明、および、その後の成長挙動の結晶学的な解明ならびにそれらの支配因子の解明を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 鋼/B1 化合物界面からのフェライト形成の結晶学的解明

図 1 に実験方法の模式図を示す。B1 型化合物としては格子定数がほぼ等しく (約 4.2) 組成の異なる TiO, TiN, MgO の 3 種類を用いた。これらの単結晶粒子を 2 つの鋼試料の間に挿入し、1100 °C で約 50% 圧下して鋼に埋設し、鋼 / 化合物界面を作製した。化合物を十分な大きさを持った粒内に取り込むため、一旦室温に冷却後、再度 1150 °C まで昇温し 2400s 保持した。その後化合物からフェライトを生成させるため、600 ~ 400 °C の間の所定の温度に冷却し等温保持した。試料鋼は保持温度を変えることで PF と AF の作り分けが可能な C-Mn 鋼 (0.35C-0.20Si-1.76Mn) と、C-Mn 鋼よりも同じ温度での α 変態の駆動力が小さい Ni 鋼 (0.32C-0.20Si-0.20Mn-10.3Ni) (いずれも mass%) の 2 種類を用いた。作製した試料の中心部を切り出し、組織観察や SEM/EBSD による α / γ 化合物間の結晶方位解析を行った。なお、化合物近傍で析出物や安定化元素の欠乏層などは確認されなかったため、本実験でフェライト生成に寄与する因子は化合物の組成と結晶方位関係のみであると考えられる。

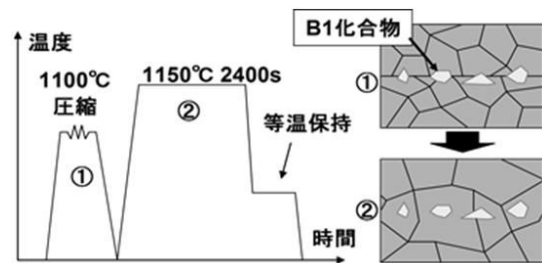


図 1: 実験の模式図および用いた熱サイクル

(2) 鋼/B1 化合物界面からのフェライト核生成挙動の解明

B1 型の化合物として、表面が (100) の面方位を有する MgO の単結晶基板を用いた。変態温度が核生成挙動に及ぼす影響を調べるために、鋼試料としては、純鉄および Ni 濃度が異なる三種類の Ni 鋼を用意し、それぞれ 50 ~ 100nm の厚さで MgO 基板上に電子ビーム蒸着した。蒸着後の試料の Ni 濃度を EPMA によって測定した。それぞれの試料の Ni 濃度、ならびに、その組成に対応する状態図上の変態開始温度 (A_3) を表 1 に示す。

次に、蒸着した純鉄および Ni 鋼薄膜を Ar+H₂ 雰囲気中にて 1000 °C まで加熱し、60min 保持した。これにより、MgO 基板上で鋼が球状化し、均質なサブミクロンの単結晶粒子を得た。その後、0.1 ~ 5 °C/s の速度で冷却して α 変態を起こし、変態生成した α 粒子の結晶方位を EBSD を用いて解析した。また、変態前の γ の状態を調べるために、全温度域で fcc であり α と格子定数のほぼ等しい Ni を用いて同条件で実験を行い、同様に MgO との方位関係の解析を行った。

表 1：鋼試料の Ni 濃度と変態開始温度

試料名	Ni(wt%)	α 変態開始()
純鉄	0.0	910
3Ni 鋼	2.8	776
6Ni 鋼	6.2	687
8Ni 鋼	8.2	638

4. 研究成果

(1) 鋼/B1 化合物界面からのフェライト形成の結晶学的説明

C-Mn 鋼中に TiO を挟み込んだ試料を 400、500、600 で短時間等温保持した結果、界面から生成した は 500 以上で PF、500 以下で AF であり、500 では両者が混在していた。図 2 に各温度で TiO から生成した の例を示す。

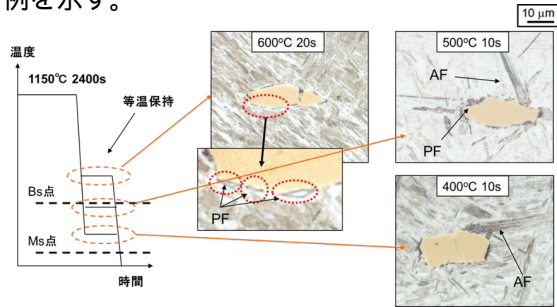


図 2：C-Mn 鋼中に埋め込んだ TiO 粒子界面から等温変態で生じた の例

TiO 界面から生成した PF は TiO と B-N 関係のみを有し、母相 との特定な関係は認められなかった。一方、AF は母相 と K-S 関係を満たすと同時に、TiO とは整合性の良い低指数の結晶方位関係も有する傾向が見られた。具体的には B-N の関係以外に、 $\{110\}B1//\{110\}$ かつ $\langle 100 \rangle B1//\langle 110 \rangle$ や $\{110\}B1//\{112\}$ かつ $\langle 100 \rangle B1//\langle 110 \rangle$ 低指数面・低指数方向の平行関係がみられ、以後の検討ではそれぞれ OR2, OR3 と呼ぶ。

各温度において化合物界面から生成した複数の IGF について結晶方位関係を調査した結果、多くの AF は K-S 関係と同時に化合物と整合性の良い結晶方位関係も満たしていることがわかった (図 3)。更に、PF と TiO の間の結晶方位関係は B-N 関係が支配的であるのに対し、AF の場合は B-N 関係以外の比較的整合性の良い低指数面の平行関係の割合が増加した。400 においては PF は見られず AF のみであり、いずれも旧 とは K-S の関係を有し、かつ約 8 割が化合物基板と図 3 に示すような方位関係を持っていた。残りの 2 割は基板と方位関係がなかった。500 においては PF と AF の比は約 7 : 3 であり、AF は旧 と K-S 方位関係を持ちながらやはり約 8 割は基板の化合物と Fig. 4 に示すような方位関係を有していた。600 では化合物から生成するフェライトはほぼ全量 PF であり、図 3

に見られるようにその 8 割以上が基盤の化合

物と B-N 方位関係を有していた。フェライトと旧 の特定な方位関係は認められなかった。一方、400 において基板の化合物と特定な低指数の方位関係を持たない AF は短時間保持(10 s)では 20%程度であったが、保持時間が長くなるにつれてその割合は多くなる傾向が認められ(図 4)、旧 と基板化合物と両方に結晶方位関係を持つフェライトが優先的に生成し、その後遅れて、すなわち相対的に長い潜伏期間後、旧 と K-S 方位関係のみを持つフェライトが生成したと考えられた。

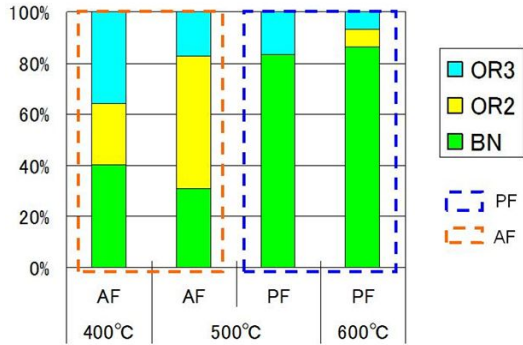


図 3：PF および AF と化合物基板の方位関係

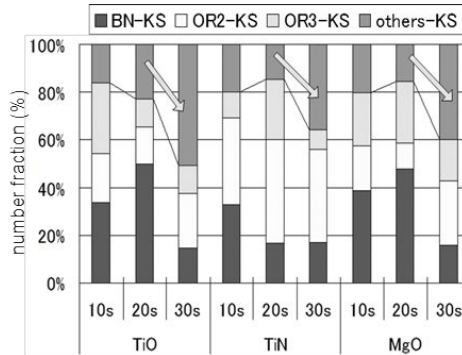


Fig. 5 400°Cで生成した AF の結晶方位関係の割合

図 4：400 で生成した AF の結晶方位関係の割合

異質核生成において整合界面の選択は変態の駆動力と密接な関係にあり、駆動力が小さい場合に、より界面エネルギーの小さい整合界面が選択される。そこで、変態温度が低い Ni 鋼を同様に試験した結果、C-Mn 鋼の場合と同様、界面から生成するフェライトは、相対的に短時間側では K-S 関係の他に基板化合物と低指数の方位関係を持ち、長時間側でその関係がなくなる傾向が得られた。

次に、B1 化合物が 中にランダムな向きで存在するとき、AF が B1 化合物との結晶方位関係と K-S 関係を同時に満たせる確率について Euler 空間で検討した。具体的には、B1 化合物を基準点としてそれと結晶方位関係を有するフェライトの Euler 角を基準点からの回転として計算し、さらにこのフェライトと K-S 関係を有する の Euler 角をからの回転として計算し、最後に、求めた の Euler 角を中心として、本研究で許容したズ

レである 15 度を半径とした球を Euler 空間に描き、その占有率を求めた。ここで B-N および OR2, OR3 の回転及び K-S 関係を表す回転は：

$$\Delta g_{\alpha}^{OR} = (\phi_1, \phi, \phi_2) = \begin{cases} (45, 0, 0) & \text{(B-N)} \\ (45, 90, 45) & \text{(OR2)} \\ (170, 90, 135) & \text{(OR3)} \end{cases} \quad (1)$$

$$\Delta g_{KS} = (\phi_1, \phi, \phi_2) = (5.77, 48.19, 5.77) \quad \text{(K-S)} \quad (2)$$

を用いた。その計算結果を図 5 に示す。

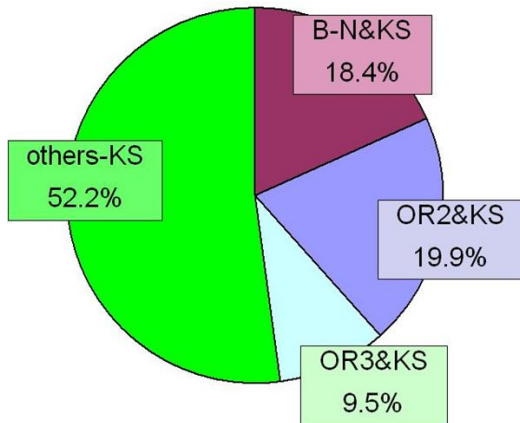


図 5： / / B1 化合物間の結晶方位関係の共存確率

図は、オーステナイト中にランダムに B1 化合物が存在する場合、B1 化合物から生成するフェライトが確率的に化合物と B-N 関係、旧 と K-S 関係を同時に満たす確率は 18.4% であり、OR2 と K-S、OR3 と K-S はそれぞれ 19.9%、9.5% であることを示し、その他の 52.2% は旧 と K-S 関係は持つものの化合物とは関係がない、あるいはあっても化合物を inert な異質核と扱えるようなものであることを示唆している。図 4 の結果は、フェライトが化合物と 両方と、単純な確率的に、何らかの方位関係を持つ確率はより高く、このことは AF の変態も化合物の基板の影響を受けて生成するフェライトが優先的であることを示唆している。

(2) 鋼/B1 化合物界面からのフェライト核生成挙動の解明

Ni を蒸着した MgO 基板を 1000 で 60min 加熱・急冷して得た Ni 粒子の結晶方位を解析した結果、いずれも単結晶であることを確認した。その SEM 像と結晶方位の極点図プロットを図 6 に示す。Ni 粒子は MgO に対してランダムであることから、純鉄および Fe-Ni 合金の変態前の も、同様にランダムであると仮定できる。粒子は図 7 に示すように、いずれも 1 μm 以下で比較的均質であった。

次に、純鉄および Ni 鋼の から変態後の粒子の方位を解析した結果、いずれも の単結晶に変態していることが確認できた。これ

らの 変態は、 が単結晶であるのでエネルギー論的な比較から /MgO 界面からの異質核生成を通して起こったことは明らかであり、また Turnbull ら [2] はじめ多くの研究で、サブミクロンの微細粒子内では核生成は外乱を受けず安定な単一の核生成機構になることが示されていることから、 の方位を解析することでランダム方位の と MgO(100) の界面からの異質核生成時の方位選択を統計的に評価できると考えられる。

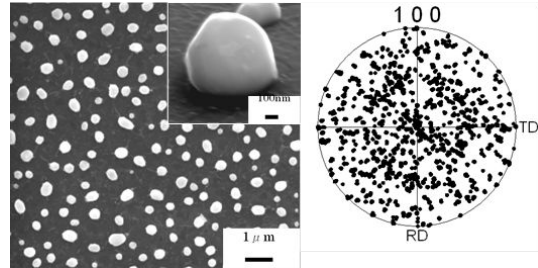


図 6：(100)MgO 単結晶基板上的 Ni 粒子とその結晶方位。

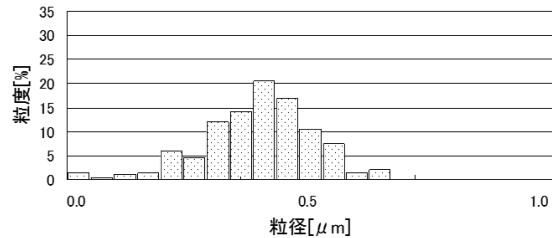


図 7：MgO 基板上的 Ni 単結晶粒子の粒度分布

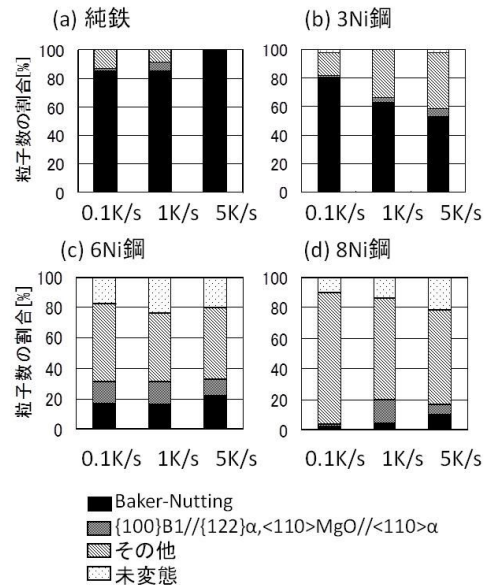


図 8：各試料において 200 個の 粒子に対して MgO との方位関係を EBSD により解析した結果

それぞれの試料について、生成した 単結晶粒子 200 個を EBSD により解析し MgO との結晶方位関係の分類結果を図 8 に示す。方位関係としては、主として bcc 鉄と B1 化合物間で最も整合の良い Baker-Nutting (B-N) 関係 ($\{100\}B1//\{100\}$ かつ $\langle 100 \rangle B1//\langle 110 \rangle$)

)が見られ、それに次いで、{100}B1//{122} かつ<110>B1//<110> も見られた。B-N 関係が最も界面整合性が高いが、第一原理を用いた界面エネルギーの計算の結果、2つの界面エネルギー差は比較的小さかった。図から、変態温度の高い純鉄ではB-N 関係が支配的であったが、Ni 濃度が増加し変態温度が低下するに伴い、界面の整合性の低い関係を選択している粒子の割合が増加した。また、未変態の粒子も見られた。今回実験した0.1~5 /s の範囲では、冷却速度の影響は顕著ではなかった。粒度分布との関係を図9に示す。粒径によって方位関係に偏りが無いことから核生成時の方位選択に粒径の依存性も小さいことが示唆された。

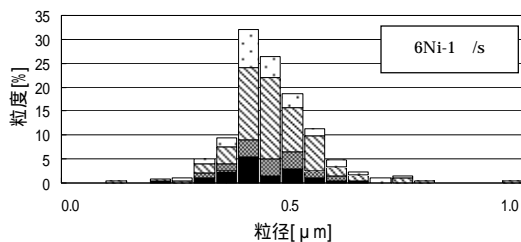


図9：MgO と の方位関係に及ぼす 粒子径の影響

これらの結果から、MgO(100)基板上では、変態温度が高い場合は、多くの で格子整合性の良いB-N 関係が選択されるが、Ni を添加してA3 温度が低下するにつれ、B-N 以外の低指数の格子対応関係も選択されるようになり、また、未変態粒子も観察され変態が遅れることも確認された。一方、今回用いた鋼試料のバルクの変態点を熱膨張によって測定すると、Ni を添加するに伴い変態開始温度が低下し、A₃との乖離(過冷却)もNi 量とともに増大することが分かった。MgO 基板の上の変態温度がバルク資料と同様に動くと仮定すると、上記の結果は古典核生成論から次のように考えられる。古典核生成論では、核生成頻度I は臨界核の密度と臨界核への遷移頻度の積で次のように表される。

$$I = N_s \exp\left(\frac{\Delta G_c}{k_b T}\right) \times \frac{\pi r_c^2}{4r_s^2} D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

ここで、N_s は核生成界面に接する単位面積当たりの原子数、g_c は異質核生成の活性化エネルギー、k_b はボルツマン定数、T は温度、r_q は原子半径、r_c は臨界核半径、R は気体定数、Q は拡散の活性化エネルギーである。またg_c は と の界面エネルギー、γ、核生成の駆動力 G_v、MgO、θ、φ、三相界面の濡れ角を用いて次のように表される。

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma_{\gamma/a}^3}{3\Delta G_v^2} \cdot \frac{(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)}{4} \quad (4)$$

変態開始温度が比較的高く、また変態の過冷却も少ない純鉄や3Ni 鋼の場合は駆動力が小さく、したがって(4)式から異相界面での濡れ角 θ をできるだけ下げる必要があり、格

子整合性が良く θ を下げるB-N 関係が選択されるが、Ni 量が増し、変態の過冷却が増大する状況下では、(4)式で駆動力の増加とともに θ が大きい(濡れ性が相対的に悪い)界面(格子対応)も許容できるようになることがわかる。Bcc と B1 タイプの格子の対応はB-N の整合性が最良であるが、それに次ぐ低指数の格子対応も多くあり、むしろ温度低下に伴うモビリティの低下とともに、核生成における原子の動きが少ない界面を選択するようになると考えられる。{100}B1//{122} かつ<110>B1//<110> の選択や、未変態の粒子の増加はこれらを示唆している。

(3) 研究成果のまとめ

鋼/B1 化合物界面からのフェライト形成の結晶学的解明に関しては、フェライト/オーステナイト (F/A) 間に Kurdjumov-Sachs 関係を持つ変位型のアシキュラーフェライト (AF) の場合も、F/A 化合物間に低指数面、低指数方向の平行関係から成る結晶方位関係を持つが、AF はポリゴナルフェライト(PF) の場合と異なり B-N 関係以外の低指数面関係も選択することが明らかとなった。また、いずれの B1 化合物においても、AF/A 化合物間の整合性の良い結晶方位関係を満たす AF が優先的に生成するが、変態域での滞在時間の増加と共に化合物との整合度の低い AF も生成することがわかった。

鋼/B1 化合物界面からのフェライト核生成挙動の解明に関しては、フェライト核生成時の結晶方位関係を調べるため、単結晶の酸化物(MgO) 基板上にランダムで微細な 粒子を多数作成し、そこから変態によって得られる単結晶の 粒子を解析し、核生成時の結晶方位選択を検討した。その結果、比較的高温の変態(核生成)においては酸化物と格子整合性の良い結晶方位関係が優先的に選択されるのに対して、変態温度が低下するとともに、格子整合性が最善のもの以外の結晶方位関係も選択されることが明らかとなった。これは変態過冷却の増大に伴う駆動力の増大によるものと考えられた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

C. J. Lee, S. Nambu, J. Inoue and T. Koseki, "Ferrite formation behavior from B1 Compounds in steels," ISIJ International, 査読あり, Vol. 51 (2011) pp. 2036-2041

〔学会発表〕(計6件)

1. Y. Takizawa, S. Nambu, M. Ojima, J. Inoue, T. Koseki: "Transformation behavior of acicular ferrite nucleated from steel/B1-type compound interface", The 3rd East Asia Symposium on Technology of Welding and Joining, Busan, Korea, (22 Nov 2013)

2. 瀧澤佳彦, 南部将一, 小島真由美, 井上純哉, 小関敏彦: 「B1 型化合物からのアシキユラーフェライト生成機構の検討」日本鉄鋼協会第 166 回秋季講演大会、金沢 (17~19 Sep 2013)

3. 南部将一, C.J.Lee, 河西恵一郎, 小島真由美, 井上純哉, 小関敏彦: 「鋼/化合物界面から生成したアシキユラーフェライトにおける結晶学的解析」日本鉄鋼協会第 165 回春季講演大会、東京 (2013/3/27~29)

4. 下田翔, 井上純哉, 南部将一, 小関敏彦: 「酸化物上でのフェライト変態の異質核生成に関する検討」日本鉄鋼協会第 164 回秋季講演大会、愛媛 (2012/9/17~19)

5. C.J. Lee, S. Nambu, J. Inoue, T. Koseki: "Effect of crystal orientation relationships on ferrite formation from B1 compounds in steels" ECO-MATES 2011, Osaka (28~30 Nov 2011)

6. CHO Thet Thet, C.J. Lee, S. Nambu, J. Inoue, T. Koseki: "Intragranular Ferrite Nucleation from Ti2O3 in Low Carbon Steels" /poster, 日本金属学会 2011 年秋季講演大会、沖縄 (7~9 Nov 2011)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小関 敏彦 (KOSEKI, Toshihiko)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号: 70361532

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

井上 純哉 (INOUE Junya)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号: 70312973
南部 将一 (NAMBU Shoichi)
東京大学・大学院工学系研究科・講師
研究者番号: 00529654
小島 真由美 (OJIMA Mayumi)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号: 80569799