

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 27 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289216

研究課題名(和文) 強加工-熱処理法による低温の特異な組織形成と相平衡の解明およびその熱力学解析

研究課題名(英文) Phase equilibria and thermodynamic analysis of anomalous microstructure formation at low temperatures by heavy deformation and heat treatment processes

研究代表者

大沼 郁雄(OHNUMA, IKUO)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・理論計算科学ユニット・主席研究員

研究者番号：20250714

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：鉄鋼材料の基本系であるFe-MnとFe-Ni 2元系の合金粉末試料を、コンバージ・ミリング法により強加工した後、700～450 (融点の半分以下)の温度で熱処理し、(fcc)相と(bcc)相の2相平衡組織を作製した。FE-EPMAにより相と相の濃度を測定して、低温度域の / 相平衡を決定した。既存の状態図と比較して、相中のMnとNiの固溶度が大きいことを明らかにした。Fe-Al合金について同様の実験を行い、A2/B2/D03規則-不規則相分離組織を作製し、異相界面の整合・非整合状態により平衡組成が変化することを明らかにした。さらに、Fe-Al 2元系のAl側状態図を決定した。

研究成果の概要(英文)：Fe-Mn and Fe-Ni alloys, which are important systems for steel materials, were powdered by a gas-atomize method. Then, the powder samples were severely deformed by a converge milling process and heat-treated at temperatures between 700 and 450 (below the melting point of pure iron) to obtain the (fcc)+(bcc) microstructure. Equilibrium compositions of the and phases at low temperatures were measured by FE-EPMA. As a result, it is suggested that the solubility of Mn and Ni in the Fe at temperatures below 600 is larger than that in the literature. Similar experiments were performed on the Fe-Al binary alloys to obtain A2/B2/D03 order-disorder immiscible microstructures. As a result, it is suggested that equilibrium compositions among A2, B2 and D03 phases depend on the coherency at the inter-phase boundaries. Al-rich portion of the phase diagram of the Fe-Al binary system was also determined in this research subject.

研究分野：材料組織学

キーワード：相平衡 相変態 CALPHAD 鉄鋼材料 組織制御 状態図

1. 研究開始当初の背景

近年、隕石を利用した特殊な実験と CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) 法による熱力学計算や第一原理計算などにより、Fe-Ni 系の 600°C 以下の低温域において、図 1 に示した 磁気 2 相分離 (Nishizawa Horn) や、 $L1_0$ 構造の FeNi 規則相等の興味深い相平衡の存在が予測されている。さらに、Goldstein らにより決定された Fe (フェライト) 中の Ni の固溶度が、温度の低下に伴い増加から減少に転じる 逆行溶解度 (retrograde solubility) と呼ばれる特異な相平衡を有する事が報告されている。

Fe, Ni および Co 基など、融点が 1500°C を超える合金では、600°C 以下 (融点の半分の温度以下) の低温域で相平衡を決定するには、低温域における原子の拡散が遅いため年単位での熱処理時間を要し、また、極微細な多相組織を正確に分析することが困難であるため、特に 400°C 以下においては、多くの場合外挿法等により求められている。

しかしながら、コンバージ・ミリング法を用いることにより低温の相平衡を従来よりも効率的かつ正確に求める事が期待できる。図 2 に装置内部概観を示したコンバージ・ミリング法は、合金粉末試料とクロム剛球を装填したチャンバーを真空引き後、不活性ガスを注入し、回転するガイドベーンにより跳ね飛ばされた剛球と粉末が壁面で衝突を繰り返すことにより合金粉末を強加工する手法である。強加工された合金粉末を熱処理する事により、低温においても再結晶が促進されて

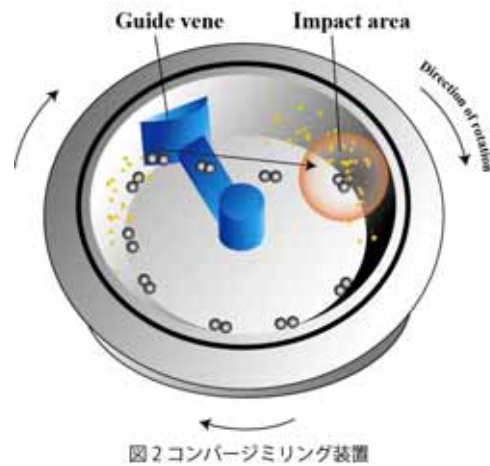


図2 コンバージミリング装置

等軸的な結晶粒が生成・成長するために、本来の平衡組成が定量分析できる利点を有する。これにより低温域において、従来の手法よりも効率的かつ正確に平衡組成が決定できる。

2. 研究の目的

本研究では、コンバージ・ミリング法を用いて、後述する Fe-Ni, Fe-Mn および Fe-Al 2 元系合金の低温域における特異な相平衡を決定するとともに、得られた実験結果を熱力学的に解析して、特異な相平衡が生じるメカニズムを解析することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 試料の作製と熱処理

高純度電解鉄 (Fe : 99.99%), 高純度電解ニッケル (Ni : 99.99%), 高純度電解マンガン (Mn : 99.9%), 高純度電解アルミ (Al : 99.7%) を用いて、真空高周波溶解装置 (美和製作所製・MU-1700DS-30A) により Fe-Ni, Fe-Mn および Fe-Al 2 元系合金を作製した。得られたインゴットを用いて、小型ガスアトマイズ装置 (真壁技研製・VF-RQP100) により各合金の粉末試料を作製した。これらの粉末試料に、コンバージ・ミル装置 (真壁技研製・CONVA-VC-1LM) にて強加工処理を施した後、300°C ~ 700°C の温度範囲で 1 ~ 4 ヶ月の平衡化熱処理を行った。

(2) 組織観察と組成分析

熱処理した粉末試料と導電性樹脂を 1 : 1 の割合で混合し、熱間樹脂埋込装置で粉末試料を樹脂に埋め込んだ。SiC 研磨紙による湿式研磨、粒径 1 μ m および 0.25 μ m のダイヤモンド研磨を施した後、粒径 0.1 μ m の DP 懸濁液を用いて、ピューラー社製の振動研磨装置

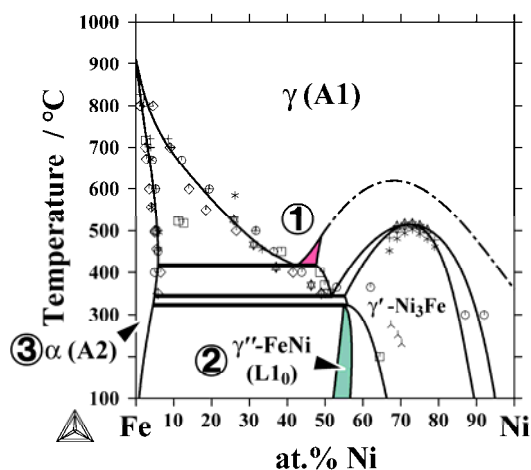


図1 Fe-Ni 系計算状態図. Nishizawa Horn, $L1_0$ 規則相, 逆行溶解度

にて振動研磨を行い、試料表面を鏡面状態に仕上げた。

平衡組成の分析にはフィールドエミッション型電子プローブマイクロアナライザ (FE-EPMA: 日本電子製・JXA-8500F) を用いた。本研究での分析では、 $1\mu\text{m}$ 以下の小さな結晶粒を分析する必要があったために、電子線の加速電圧を 6kV に設定し空間分解能 $0.5\mu\text{m}$ 程度に小さくした。また電流値を $20\sim 40\text{nA}$ に設定することにより低電圧による検出強度の低下を補い、誤差を低減した。また合金中の各相の組成を 7 点以上測定し、最大値と最小値を除いた測定結果の平均値を平衡組成とした。

(3) HAADF-STEM による異相界面観察

高分解能 HAADF-STEM (High-Angle-Annular-Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy) (日本電子製・JEM-2100HR) により、Fe-Al 合金中の A2/B2/D0₃ 相分離組織における異相界面の格子像を観察し、界面における整合性と原子の規則構造を同定した。

4. 研究成果

(1) Fe-Ni 系合金の / 平衡

図 3 に(a)アトマイズ粉末と(b)コンバージミルされた粉末の断面組織写真 (反射電子 (BSE) 像) を示す。アトマイズ粉末では、マ

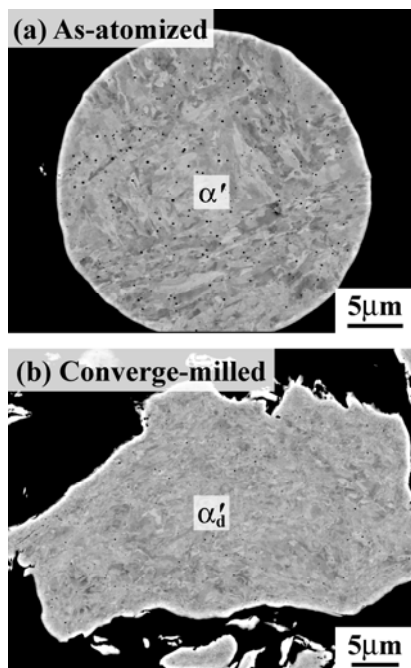
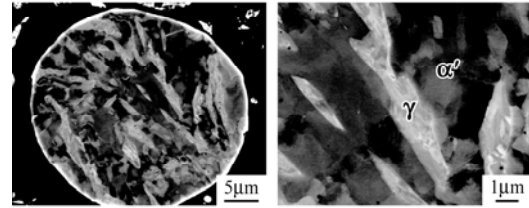


図 3 Fe-12mass%Ni 合金の(a)アトマイズ粒子と(b)強加工粒子の断面組織写真

(a) 8mass%Ni : $600^\circ\text{C} \times 60\text{days}$



(b) 14mass%Ni : $400^\circ\text{C} \times 283\text{days}$

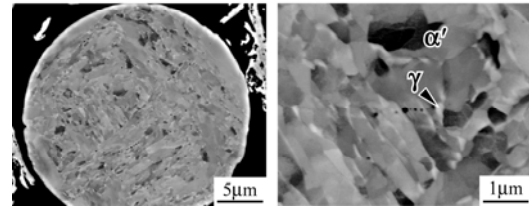
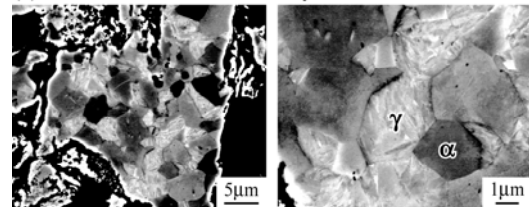


図 4 無加工粒子の熱処理組織

(a) 8mass%Ni : $600^\circ\text{C} \times 60\text{days}$



(b) 14mass%Ni : $400^\circ\text{C} \times 283\text{days}$

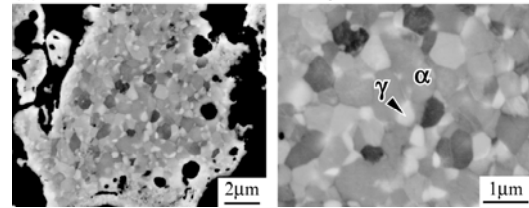


図 5 強加工粒子の熱処理組織

ルテンサイト変態した組織()が観察されるが、単相と思われる。一方、コンバージミルされた粉末では、強加工によりマルテンサイト組織が著しく崩れており、マルテンサイト変態により導入された歪エネルギーに、強加工により導入された歪エネルギーが加わり、不安定な状態であることが推察される。

図 4 に加工されていない粒子を長時間熱処理して得られた組織写真を示した。(a)は 8%Ni 粒子を 600°C で 60 日間、(b)は 14%Ni 粒子を 400°C で 283 日間熱処理した組織である。いずれの組織においても、図 3 (a) に示したようなマルテンサイト組織 (α') 中に Ni 濃度が富化した fcc 相 (γ) が析出している。FE-EPMA の空間分解能 (加速電圧 6kV で $0.5\mu\text{m}$ 程度) を考慮すると、(a) の組織では濃度の測定は可能であるが、(b) の γ 粒は小さすぎて、測定できない。一方、強加工された粒

子を同じ条件で熱処理した結果得られた組織を図5に示した。強加工された粒子に熱処理を施すと、600°C以下の低温度域でも γ 相の析出と再結晶が並行して進行し、等軸かつ粗大な $\alpha + \gamma$ 2相混合組織が得られることが分かった。また、400°Cの熱処理でも、 γ 粒子がFE-EPMAにより定量分析可能な大きさまで成長している。

図6にFe-Ni系合金の平衡組成測定結果を、今回の実験結果に基づき熱力学パラメータを再評価して計算した状態図と併せて示した。従来の報告値と今回の測定結果を比較すると、 $\gamma(\text{fcc})$ 相側の相境界はほぼ一致しているが、 $\alpha\text{Fe}(\text{bcc})$ 相中のNiの固溶度が大きくなっている。この結果を検証するために、従来の状態図では $\alpha\text{Fe} + \gamma$ の2相であるが、今回の実験結果では αFe 単相となる、Fe-8mass%Ni合金の(a)強加工と(b)無加工の粒子を500°Cで143日間熱処理した組織を図7に比較して示した。(a)の強加工後に熱処理した組織では、FE-EPMAのBSE像に明瞭なコントラストが見られるが、元素マップには濃淡が生じておらず、今回の実験結果と整合する単相組織が確認された。一方、(大部分

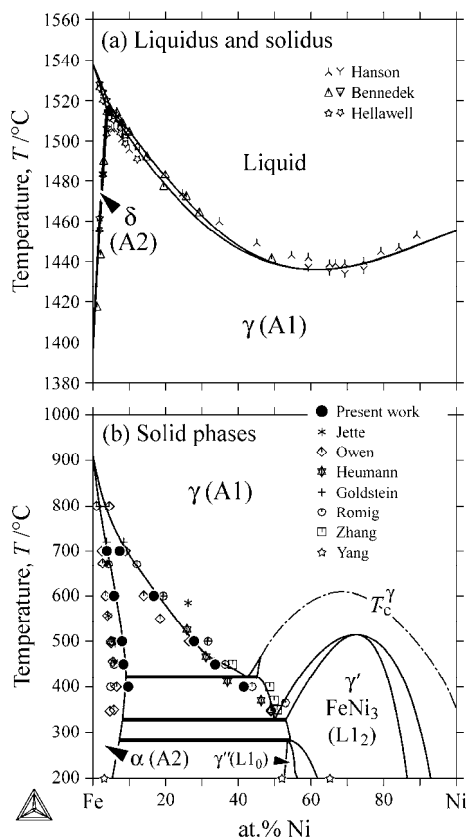


図6 実験結果と計算状態図

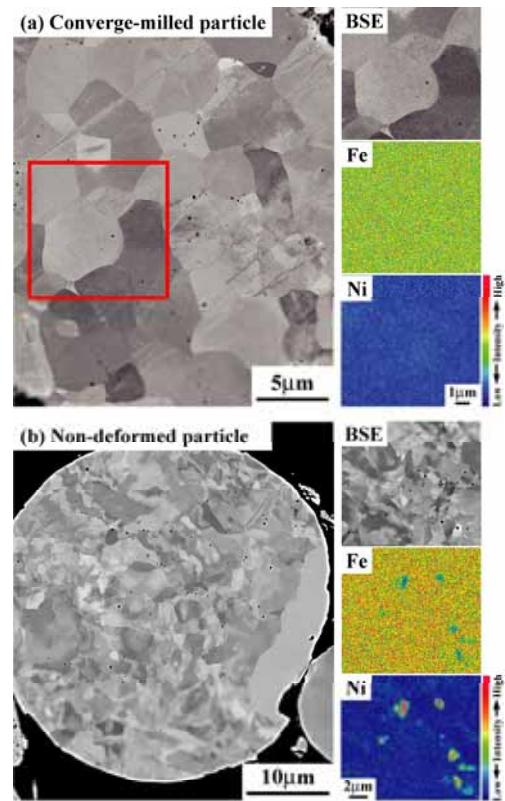


図7 αFe 中のNi固溶度

が)加工されていない粒子の熱処理後の組織は、図7(b)に示したように、微細な多結晶組織を呈し、元素マップにも γ 相の析出粒子に対応したNi濃度の高い粒子が確認された。同一の粒子内においても、右側の局所的に加工された領域では明瞭な単相状態が得られていることから、強加工の有無によって、熱処理後の組織に違いが現れることが明らかとなった。

上述した、強加工の有無による熱処理後の組織の違いをまとめると、

- (a) 無加工粒子の初期組織はガスアトマイズにより凝固後急冷されて生成したマルテンサイト(α')組織であり、熱処理により α' 中にオーステナイト(γ)相が析出している。
- (b) 強加工粒子の初期組織は、 α' 組織が強加工された、高密度に歪エネルギーが蓄積された状態であり、熱処理により、再結晶、あるいは再結晶と γ 相の析出が並行して進行し、歪エネルギーが解放された等軸の多結晶単相および2相混合組織がえられる。

従来の状態図、特に αFe 中のNiの固溶度を

決定する実験では，上述した(a)の条件での γ 相の有無を判断基準としているため，マルテンサイト組織のエネルギーが本来の α Fe の自由エネルギーに嵩上げされて，見かけの固溶度が小さくなったものと考えられる．今回決定した固溶度は，再結晶によりマルテンサイト組織と強加工による歪エネルギーの両方が解消された純粋な α Fe + γ (Fe,Ni) 2 相状態での平衡組成であり，本来の平衡状態を再現している．以上の考察は，図 8 に示した自由エネルギーに基づく計算により説明できる．図 8 (a)に実線で示した α 相と γ 相の自由エネルギー曲線に対する共通接線の接点 () が本来の $\alpha + \gamma$ 2 相平衡組成を表す．しかし，マルテンサイト組織 (α') では， α 相よりも自由エネルギーが約 300J/mol 上昇していると見積もられ，その結果，平衡組成は から へに変化する．融点の半分以下の温度では，マルテンサイト組織に伴うエネルギーの上昇分が解消されないと考えられるので，マルテンサイト組織中の Ni の固溶度は，図 8 (b)の

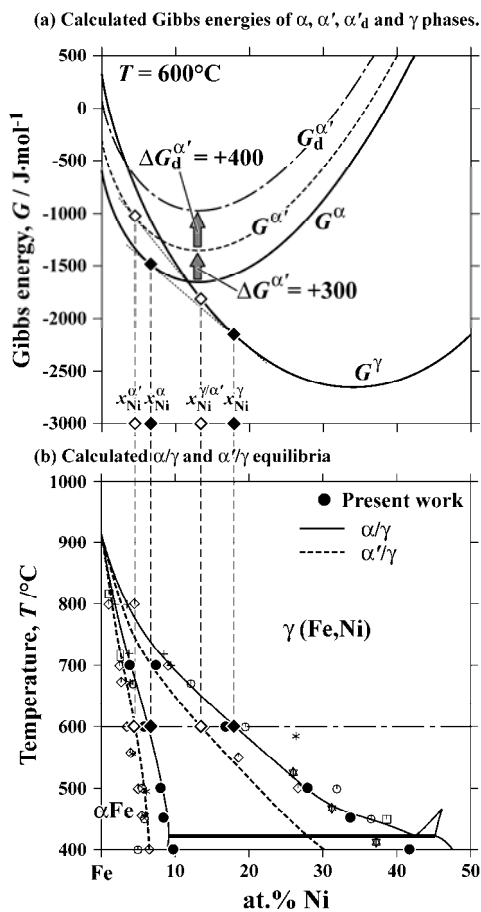


図 8 マルテンサイト組織と強加工が自由エネルギーと α Fe 中の Ni 固溶度に及ぼす影響の熱力学解析

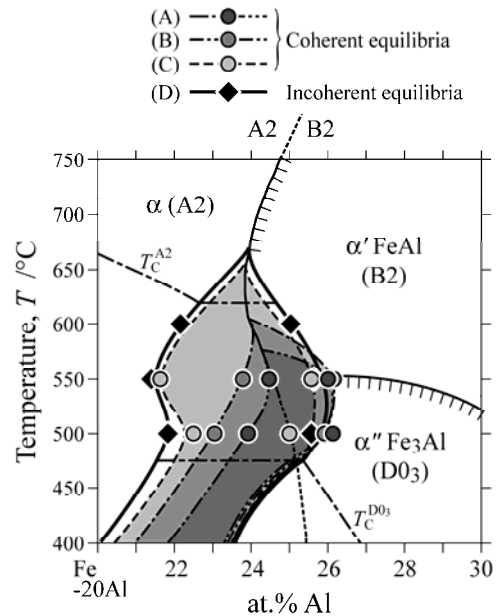


図 9 Fe-Al 2 元系の整合・非整合相平衡

点線のように計算され，従来の固溶度の実験データに一致している．強加工粒子では，さらに 400J/mol 程度歪エネルギーが上乘せされると見積もられ，融点の半分以下の温度でも再結晶が生じる結果 $\Delta G^{\alpha'}$ と $\Delta G_d^{\alpha'}$ の両方が解消されて，本来の $\alpha + \gamma$ 2 相状態が得られる．

(2) Fe-Al 系合金の A2/B2/D0₃ 相分離

Fe-Al 2 元系の Al 濃度が 25at.% 近傍で 650°C 以下の領域に bcc 相における A2/B2/D0₃ 相分離が報告されており，その相分離の幅が整合・非整合の違いにより変化することが報告されているが，これまで実際に 2 相平衡組織を作製し，平衡組成を分析した例は報告されていない．コンバージ・ミリング法により強加工を施した試料を熱処理することにより，比較的低温でも等軸の 2 相組織が得られることが，Fe-Ni 系と Fe-Mn 系において実証済みなので，同様の実験手法を Fe-Al 系の相分離に適用し，相平衡を調査した．

相分離組織として，(a)は微細な整合スピノーダル組織，(b)は粗大な整合スピノーダル組織，(c)は粗大な整合粒界析出組織，(d)は相分離後に強加工して再結晶させた非整合組織が得られた．各相の濃度を FE-EPMA により測定した結果を図 9 に示した．相分離組成の幅の大小が，(a) < (b) < (c) < (d) の関係に変化することが明らかとなった．

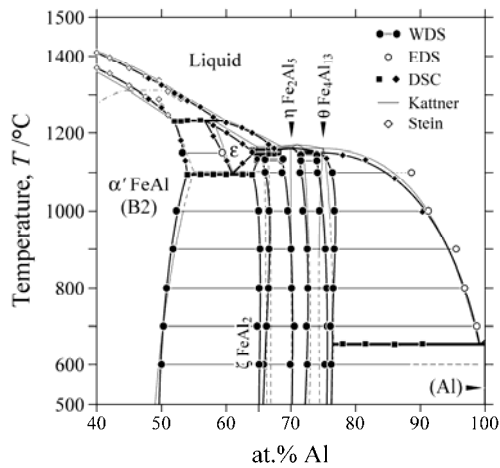


図 10 Fe-Al 2 元系の Al リッチ側状態図

(3) Fe-Al 2 元系の Al リッチ側状態図

前節では、Fe-Al 2 元系の Fe リッチ側の低温度域に現れる相分離の特異な相平衡を調査して結果を示した。既存の状態図集では、Al リッチ側の相境界の多くが点線で示されており、状態図が確定していない。本研究では、Fe-Al 2 元系の全組成領域における状態図の決定を目的として、合金法、拡散対法および熱分析による実験を行った。

図 10 に新たな実験結果に基づき作図した Fe-Al 2 元系の Al リッチ側状態図を示した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[発表論文] (計 3 件)

- Kwangsik Han, Ikuo Ohnuma, Ryosuke Kainuma: Experimental Determination of Phase Equilibria of Al-rich Portion in the Al-Fe Binary System, *J. Alloys and Compounds*, 査読有, 668 (2016), 97-106.
- Kazuya Shinagawa, Hibiki Chinen, Toshihiro Omori, Katsunari Oikawa, Ikuo Ohnuma, Kiyohito Ishida and Ryosuke Kainuma: Phase equilibria and thermodynamic calculation of the Co-Ta binary system, 査読有, *Intermetallics*, 49 (2014), 87-97.
- Fritz Kormann, Abed Al Hasan Breidi, Sergei L. Dudarev, Nathalie Dupin, Gautam Ghosh, Tilmann Hickel, Pavel Korzhavyi, Jorge A. Munoz and Ikuo Ohnuma: *Phys. Status Solidi B*, 査読有, 251 (2014), 53-80.

[学会発表] (計 8 件)

- Ikuo Ohnuma, Kwangsik Han and Ryosuke Kainuma: Experimental Determination of Phase Equilibria in the Al-rich Portion of the Al-Fe Binary System, TOFA2016, 2016/9/4-9/9, Santos, Brazil.

Kwangsik Han, Ikuo Ohnuma Kaneharu Okuda and Ryosuke Kainuma: Experimental Determination of Phase Diagram of the Zn-Fe Binary System, CALPHAD XLV, 2016/5/29-6/3, Awaji, Japan.

Kwangsik Han, Ikuo Ohnuma and Ryosuke Kainuma: Experimental Determination of Phase Equilibria in the Al-rich Portion of the Al-Fe Binary System, 日本金属学会 2016 年春期講演大会, 2016/3/23-3/25, 東京理科大, 東京.

Ikuo Ohnuma, Atsuko Tanno, Xiao Xu, Ryosuke Kainuma: Experimental Investigation of Miscibility Gap between Antiferromagnetic and Paramagnetic Phases in the NiMn-NiZn Pseudo-Binary System, CALPHAD XLIV, 2015/5/31-6/5, Loano, Italy.

大沼郁雄, 注連内翔太, 大森俊洋, 石田清仁, 貝沼亮介: Fe-Al 2 元系における BCC 相の相分離組織形成と相平衡, 日本学術振興会合金状態図第 172 委員会, 2014/10/28-10/29, 名古屋大学, 名古屋.

Takuya Nakagawa, Ikuo Ohnuma, Ryosuke Kainuma: γ/α transformation behaviors in the C composition gradient Fe-C-Mn diffusion couples, TOFA2014, 2014/9/8-9/11, Brno, Czech Republic.

Ikuo Ohnuma, Takuya Nakagawa, Toshihiro Omori and Ryosuke Kainuma: γ/α transformation behaviors in C composition gradient diffusion couples in the Fe-C-Ni system, ALEMI2015, 2014/5/24-5/25, 京都.

Ikuo Ohnuma, Takuya Nakagawa, Toshihiro Omori and Ryosuke Kainuma: γ/α transformation behaviors in C composition gradient diffusion couples in the Fe-C-Mn system, TMS2014 (招待講演), 2014/2/16-2/20, Sandi ego, USA.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大沼 郁雄 (OHNUMA, Ikuo)
国立研究開発法人 物質・材料研究機構・理論計算科学ユニット・主席研究員
研究者番号: 20250714

(2) 研究分担者

石田 清仁 (ISHIDA, Kiyohito)
東北大学・工学研究科・名誉教授
研究者番号: 20151368