

令和 2 年 9 月 7 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2019

課題番号：15H02304

研究課題名(和文)新原理に基づく高炭素鋼マルテンサイト組織の強化機構の解明

研究課題名(英文) Martensite hardening mechanism in high carbon steels based on a new principle

研究代表者

平 徳海 (PING, Dehai)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：80354207

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,400,000円

研究成果の概要(和文)：炭素はBCC-Fe結晶中に固溶して単相マルテンサイトを生成するといった仮説は主流である。今日においても鉄鋼に関する多くの研究者は、この仮説を基にして研究を遂行している。一方、我々は本プロジェクトの開始数年前より、従来の仮説とは異なる、炭素鋼のマルテンサイトが単一の炭素固溶したBCC-Fe相ではなく、BCC-Feの双晶と双晶粒界に存在した六方晶(hexagonal)-Feの2つの相からなっていることを発見した。この新しい発見に基づいて、従来の考えと異なる炭素鋼の相変態機構及び強靱化機構に関する研究プロジェクトを立ち上げた。本研究の遂行に伴い、新たな知見が期待できると考えている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新たに発見した「鉄鋼中のオメガ相の形成」という視点から焼き入れ硬化現象について新原理の構築しました。鉄鋼材料研究の新しい方向性を切り拓き、21世紀の技術基盤となる新たな鉄鋼材料学を構築する。炭素鋼は、ごく一般的な汎用鉄鋼材料であり、鉄鋼材料として最もよく使われている。その中において、Fe-C合金は、典型的な二元合金炭素鋼である。また、炭素は、炭素鋼の性質に最も影響するため、熱処理時の炭素鋼中における炭素の挙動に関する研究は、多くの研究者の興味を引いている。

研究成果の概要(英文)：No carbon, iron is iron. Iron with carbon becomes steel. Thus, it is very important to understand the role of carbon in steels. Understanding the role of carbon atoms in the microstructural evolution of carbon steels has been a key point in developing new steels. In about 100 years before this research project, it had been commonly accepted that the carbon atoms are in body-centered cubic (BCC) Fe to form a single crystal of Fe(C) martensite. Martensite is a hard structure. However, we have observed there are two crystalline phases (BCC-Fe and hexagonal -Fe in the Fe-C martensite. The -Fe is only distributed in the twinning boundary region. Based on this new finding, we started this research project. we have confirmed that the -Fe phase really exists together with BCC-Fe in Fe-C martensite, and have explained the formation mechanism, and also confirmed that the -Fe is the precursor of well-known cementite.

研究分野：鉄鋼材料

キーワード：鉄鋼材料 炭素鋼 TEM 相変態

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

炭素鋼は、ごく一般的な汎用鉄鋼材料であり、鉄鋼材料として最もよく使われている。その中において、Fe-C 合金は、典型的な二元合金炭素鋼である。また、炭素は、炭素鋼の性質に最も影響するため、熱処理時の炭素鋼中における炭素の挙動に関する研究は、多くの研究者の興味を引いている。従来の研究において、炭素は BCC α -Fe 結晶中に固溶して単相マルテンサイトを生成するといった仮説は主流である。この仮説は 100 年前から設けられており、今日においても鉄鋼に関する多くの研究者は、この仮説を基にして研究を遂行している。一方、我々は本プロジェクトの開始数年前より、従来の仮説とは異なる、炭素鋼のマルテンサイトが単一の炭素固溶した BCC α -Fe 相ではなく、BCC α -Fe の双晶と双晶粒界に存在した六方晶 (hexagonal) ω -Fe の 2 つの相からなっていることを発見した。この新しい発見に基づいて、従来の考えと異なる炭素鋼の相変態機構及び強靱化機構に関する研究プロジェクトを立ち上げた。本研究の遂行に伴い、新たな知見が期待できると考えている。

2. 研究の目的

本研究の主な目的は下記の通りである。

- ・炭素鋼における ω -Fe 相の結晶学的特徴とその生成機構を解明し、その普遍性を検証
- ・炭素鋼中に存在する炭素原子と ω -Fe 相との相関性の解明
- ・熱処理による炭素鋼の組織の進化と ω -Fe 相との相関性の解明

3. 研究方法

Fe-C 二元合金炭素鋼のサンプルを作成し、高温オーステナイトから急激に冷却させ、マルテンサイト組織を生成する。

透過型電子顕微鏡 (TEM) を用い、制限視野電子回折によるマルテンサイト中の ω -Fe 相を同定する。

X-線の分析技術を用いてマルテンサイト中の ω -Fe 相に関する X-線回折パターンを検証する。

商用ソフトを用い、マルテンサイト中の ω -Fe 相に関する制限視野電子回折パターンおよび X-線回折パターンを予測し、理論的に解析を行う。

4. 研究成果

異なる炭素含有量の Fe-C 二元合金炭素鋼中におけるマルテンサイト組織に関する TEM 観察は、焼き入れの際、最初に生成したマルテンサイトの組織が BCC α -Fe 双晶組織とその双晶粒界にある ω -Fe 相からなったことを示した。このようなマルテンサイトの組織は、炭素の含有量に依存せず、すべての炭素鋼に観察された。これに対して、生成したマルテンサイト相の体積率は、炭素の添加量に依存することが示された。また、新たに発見された準安定 ω -Fe 相の詳細な研究結果は、金属材料、特に鉄鋼材料に残存した幾つかの未解明の難題についての新たな科学的な解釈ができた。

マルテンサイト組織中存在する微細な結晶粒子は、焼き入れの際、炭素鋼の硬化と脆性破

壊を生じさせる

焼き入れ後のマルテンサイトの組織は高密度の微細な α -Fe 結晶粒と ω 相からなり、且つ、この二つの結晶体の間に固定な結晶方位を持ち、炭素原子は、 ω 相の隙間に存在する。したがって、炭素鋼における炭素原子の硬化効果は、 ω 相の存在によるものと考えられる。また、結晶粒子は小さいほど、結晶粒間に存在する粒界は多くなり、相変態後の体積膨張および材料脆性破壊を生じた。さらに、結晶粒の微細化に伴い、材料は硬くなる。またさらに、X線の回折ピークの幅が広がる主な原因は残留応力ではなく、結晶粒の微細化によるものと考えられる。

炭素鋼の複雑組織は de-twinning の過程で生成される

炭素鋼中の ω 相は、BCC 金属および金属合金中に存在する ω 相と同様な特徴を示した。炭素鋼中の ω 相の結晶粒子は小さく、マトリックス中に均一に分布して大きくなりにくい、かつ BCC の $\{112\}$ 結晶面の $\langle 111 \rangle$ 方位にしか存在しない。Z、W または V といったマルテンサイトに関してはいずれの板状マルテンサイトの間にも挟む角は、二つの BCC の異なる $\{112\}$ 結晶面の間の角と同一であった。これは、炭素鋼の双晶粒界に存在する ω 相の特徴的な分布に起因する。 $\{112\}\langle 111 \rangle$ 双晶は、相変態に伴って生成されたものであるため、このような双晶自体は特別な物理特性を示さず、力学特性においても明らかな特長が見られなかった。実際に、双晶マルテンサイト鋼は典型的な一例である。一方、双晶組織を生成した後、双晶マルテンサイトは数多くの微細結晶粒からなったため、得られた鉄鋼は脆性破壊になりやすい。炭素の含有量の増加につれて、双晶マルテンサイト鋼中に生成した双晶の量は多く室温での焼きなましを生じさせないため、マルテンサイト鋼はますます硬くて脆くなりつつある。しかし、この微細結晶粒子は生成した直後、再結晶が可能になり、熱処理の条件は再結晶の進行に大きな影響を与える。

$\{112\}$ 結晶面は BCC 結晶の habit-plane の物理的本質

TEM で、BCC 金属および炭素合金中に数多くの $\{112\}\langle 111 \rangle$ 双晶が観察された。これらの双晶の双晶粒界は $\{112\}$ 面であった。このような双晶は主に焼き入れ後の炭素鋼中の組織的な特徴である。また、マルテンサイトの組織において $\{112\}$ 面を habit-plane とした原因は、従来の研究では解明されなかった。本研究を通じて、その理由は ω 相の存在であったことが明らかになった。さらに、 $\{112\}\langle 111 \rangle$ 双晶の生成の原因も、 ω 相の存在であったと考えられる。

鉄鋼におけるオーステナイトからマルテンサイトへの相変態のメカニズム

まず、 ω 相は FCC 結晶相から生成され、その後、BCC 結晶は ω 相のもとで生成される。また、 ω 相と BCC 結晶は、同時に FCC 結晶相から生成されるが可能である。このような $FCC \rightarrow \omega \rightarrow BCC$ または $FCC \rightarrow \omega + BCC$ の相変態メカニズムは、鉄鋼中の最も重要な相変態に関与すると解釈できる。炭素原子は、 ω 相の隙間を占める。少なくともこの相変態メカニズムは、焼き入れ後の炭素鋼のマルテンサイト組織に双晶構造が存在する原因を説明できる。

ω 相は炭化物の前駆体

セメンタイトは、結晶構造上において ω 相から容易に生じることがわかった。焼き入れマ

ルテンサイト鋼における炭素原子は、 ω 相の中にしか存在しないため、炭化物は ω 相のみから由来できる。炭素鋼の強度は、炭化物に依存し、特に炭素鋼に存在するセメンタイトは、一般的に炭素鋼の強度に大きな影響を与える。しかし、変態後、セメンタイトの核がどう生成されたのかについては解明されていない現状である。幾つかの報告があったが、今日に至っても疑問点や不明点などが残されたままである。理論上、低温状態で炭素原子が BCC 結晶に侵入して固溶体の生成はできない。すなわち、炭素原子は BCC 結晶を通じて拡散することができない。したがって、低い温度での焼きなまし時、炭化物がどのように生成されるのかは難解問題である。特に、数十ナノオーダーサイズのセメンタイトの生成に関するメカニズムは、解明されなかった。詳細な微細構造の TEM 観察は、セメンタイトの生成が一般的に粒界または準粒界の処で見られ、これは、粒界は炭素原子が BCC への拡散ための必要通路であることを示唆した。これらの粒界は、 $\{112\}$ 双晶粒界であることが推定でき、双晶粒界に存在した ω 相は、このセメンタイトの前駆体である。また、 ω 相自身は炭素を含み、その結晶構造も、斜方晶であるセメンタイトへの変換は容易に可能である。一方、炭素原子は、BCC マトリックス中に殆ど侵入しないため、炭素原子が BCC マトリックスから炭化物への拡散に関与するという仮説は成り立たないだろう。したがって、セメンタイトは、双晶粒界に存在する ω 相の微細結晶粒子の相互併合によって生成されたものと考えられる。

上述の研究を通じて得られた主な研究結果をまとめ、鉄鋼に関する専門雑誌にて発表した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 14件 / うち国際共著 5件 / うちオープンアクセス 8件）

1. 著者名 Ping D. H., Ohnuma M.	4. 巻 53
2. 論文標題 -Fe particle size and distribution in high-nitrogen martensitic steels	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 5339 ~ 5355
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1007/s10853-017-1938-0	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 Ping D. H., Guo S. Q., Imura M., Liu X., Ohmura T., Ohnuma M., Lu X., Abe T., Onodera H.	4. 巻 8
2. 論文標題 Lath formation mechanisms and twinning as lath martensite substructures in an ultra low-carbon iron alloy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 14264
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-32679-6	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 Liu X., Ping D. H., Xiang H. P., Lu X., Shen J.	4. 巻 123
2. 論文標題 Nanoclusters of -Fe naturally formed in twinned martensite after martensitic transformation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 205111 ~ 205111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1063/1.5034146	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 Liu X., Man T. H., Yin J., Lu X., Guo S. Q., Ohmura T., Ping D. H.	4. 巻 8
2. 論文標題 In situ heating TEM observations on carbide formation and -Fe recrystallization in twinned martensite	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 14454
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1038/s41598-018-32896-z	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 Ping D. H., Xiang H. P.	4. 巻 125
2. 論文標題 Simulated electron diffraction patterns of α -Fe in Fe-C martensite	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 045105 ~ 045105
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1063/1.5065432	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 D. H. Ping, T. W. Liu, M. Ohnuma, T. Ohmura, T. Abe and H. Onodera	4. 巻 57(7)
2. 論文標題 Microstructural Evolution and Carbides in Quenched Ultra-low Carbon (Fe-C) Alloys	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 1233-1240
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2016-624	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 -

1. 著者名 D. H. Ping, A. Singh, S. Q. Guo, T. Ohmura, M. Ohnuma, T. Abe, H. Onodera	4. 巻 58
2. 論文標題 A simple method for observing α -Fe electron diffraction spots from $\langle 112 \rangle$ α -Fe directions of quenched Fe-C twinned martensite	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 159-164
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-270	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 -

1. 著者名 T. W. Liu, D. H. Ping, T. Ohmura, M. Ohnuma	4. 巻 53
2. 論文標題 Electron diffraction characterization of quenched Fe-C martensite	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 2976-2984
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1007/s10853-017-1731-0	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 T. H. Man, T. W. Liu, D. H. Ping, T. Ohmura	4. 巻 135
2. 論文標題 TEM investigations on lath martensite substructure in quenched Fe-0.2C alloys	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials Characterization	6. 最初と最後の頁 175-182
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.11.039	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 D. H. Ping, T. W. Liu, M. Ohnuma, T. Ohmura, T. Abe and H. Onodera	4. 巻 57(7)
2. 論文標題 Microstructural Evolution and Carbides in Quenched Ultra-low Carbon (Fe-C) Alloys	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 1233-1240
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2016-624	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 -

1. 著者名 D. H. Ping	4. 巻 28
2. 論文標題 Understanding Solid-Solid (fcc - omega + bcc) Transition at Atomic Scale	5. 発行年 2015年
3. 雑誌名 Acta. Metall. Sin. (Engl. Lett.)	6. 最初と最後の頁 663-670
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s40195-015-0283-z	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 -

1. 著者名 T. Liu, D. Zhang, Q. Liu, Y. Zheng, Y. Su, X. Zhao, J. Yin, M. Song, D. Ping	4. 巻 5
2. 論文標題 A new nanoscale metastable iron phase in carbon steels	5. 発行年 2015年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 15331-1-12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/srep15331	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 13.D. H. Ping, H. P. Xiang, H. Chen, L. L. Guo, K. Gao, X. Lu	4. 巻 10
2. 論文標題 A transition of ϵ -Fe ₃ C \rightarrow δ -Fe ₃ C \rightarrow γ -Fe ₃ C in Fe-C martensite	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 6081
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-63012-9	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 -

1. 著者名 D. H. Ping, H. P. Xiang, X. Liu, X. Ji, S. J. Li, X. Lu	4. 巻 125
2. 論文標題 Metastable ϵ -Fe ₃ C carbide formed during δ -Fe ₃ C particle coarsening in binary Fe-C alloys	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 175112
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5091935	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 -

[学会発表] 計16件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 D. H. Ping, X. Liu, X. Lu, T. Ohmura and M. Ohnuma
2. 発表標題 Nanostructure in Quenched Fe-C Martensite
3. 学会等名 6th International Indentation Workshop (IIW6) 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 X. Liu, X. Lu, D. H. Ping, T. Ohmura, M. Ohnuma
2. 発表標題 Microstructural Characterization of Water-quenched High Carbon Fe-C Alloys
3. 学会等名 6th International Indentation Workshop (IIW6) 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1 . 発表者名 D. H. Ping, T. Ohmura, M. Ohnuma
2 . 発表標題 A possible -Fe(C) -Fe ₃ C -Fe ₃ C -Fe ₃ C -Fe ₃ C transition pathway
3 . 学会等名 日本鉄鋼協会
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 X. Liu, X. Lu, D. H. Ping
2 . 発表標題 In situ heating TEM observations on the carbide formation in twinned martensite
3 . 学会等名 日本鉄鋼協会
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 D. H. Ping, T. Ohmura
2 . 発表標題 A NEW MECHANISM FOR THE FORMATION OF -Fe ₃ C IN CARBON STEELS
3 . 学会等名 6th International Conference on Advanced Steels (ICAS 2018) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 T. W. Liu, D. H. Ping, I. Watanabe, T. Ohmura, M. Ohnuma
2 . 発表標題 Electron Diffraction Analysis of Martensite in Quenched High Carbon Steels
3 . 学会等名 International Conference on Martensitic Transformations (ICOMAT 2017) (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1. 発表者名 D. H. Ping, A. Singh, S. Q. Guo, T. Abe, H. Onodera, T. Ohmura, M. Ohnuma
2. 発表標題 The observation of ϵ -Fe from $\langle 112 \rangle$ zone axes of twinned martensite
3. 学会等名 日本鉄鋼協会、第174回秋季講演大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 X. Liu, X. Lu, D. H. Ping
2. 発表標題 As-quenched Microstructure in High Carbon Ferrous Alloys
3. 学会等名 日本鉄鋼協会、第175回春季講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Liu Tianwei, Ping Dehai, Ohmura Takahito, Ohnuma Masato
2. 発表標題 Electron diffraction analysis of martensite in quenched Fe-C alloys
3. 学会等名 日本金属学会2016年秋期講演大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 D. H. Ping, T. W. Liu, T. Ohmura, M. Ohnuma
2. 発表標題 Metastable ϵ -Fe in quenched Fe-C alloys
3. 学会等名 日本鉄鋼協会、第172回秋季講演大会
4. 発表年 2016年

1 . 発表者名 D. H. Ping, T. H. Man, T. W. Liu, T. Ohmura, Y. Tomota, M. Ohnuma
2 . 発表標題 In-Situ heating TEM study on twinned martensite in quenched Fe-C alloys
3 . 学会等名 日本鉄鋼協会、第173回春季講演大会
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 T. H. Man, T. W. Liu, D. H. Ping, T. Ohmura
2 . 発表標題 Tempering behavior of twinned region in a 0.2 mass%C martensitic steel studied by in-situ TEM observation
3 . 学会等名 日本金属学会2017年春季講演大会
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 D. Ping, T. Ohmura, M. Ohnuma
2 . 発表標題 Metastable omega phase in carbon and nitrogen steels
3 . 学会等名 5th Asian conference on heat treat and surface engineering (国際学会)
4 . 発表年 2016年

1 . 発表者名 T. W. Liu, D. H. Ping, T. Ohmura, M. Ohnuma
2 . 発表標題 TEM characterization of omega-Fe phase in quenched carbon steels
3 . 学会等名 5th Asian conference on heat treat and surface engineering (国際学会)
4 . 発表年 2016年

1. 発表者名 D. H. Ping, T. Ohmura, M. Ohnuma
2. 発表標題 Metastable omega phase in carbon and nitrogen steels
3. 学会等名 The 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 D. H. Ping
2. 発表標題 Understanding the transition of austenite to omega and ferrite at atomic scale
3. 学会等名 Asia Steel International Conference 2015 (Asia Steel 2015) (国際学会)
4. 発表年 2015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
研究分担者	阿部 太一 (Abe Taichi) (50354155)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・主幹研究員 (82108)	
研究分担者	大沼 正人 (Ohnuma Masato) (90354208)	北海道大学・工学研究院・教授 (10101)	