様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２９ 年　 ４ 月 ２５ 日現在

機関番号：１４３０１
研究種目：挑戦的萌芽研究
研究期間：2015～2016
課題番号：１５Ｋ１４１６３

研究課題名（和文）動的フェライト変態における炭素分配挙動の高温変形その場中性子回折解析

研究課題名（英文）In-situ neutron diffraction analysis on carbon partitioning behavior during dynamic ferrite transformation

研究代表者
柴田　曉伸（Shibata, Akinobu）

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：６０４５１９９４

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,000,000円

研究成果の概要（和文）：加工と熱処理を組み合わせた加工熱処理は，微細粒フェライト組織を得るための有効な手段である．特に，母相オーステナイトの加工中に生じる動的フェライト変態を利用した加工熱処理は，粒径1μm 以下の超微細粒フェライト組織を得ることが可能であるため，現在注目されている加工熱処理プロセスの一つである．本研究では，動的フェライト変態における元素分配挙動，変態kinetics，格子欠陥密度変化を高温変形その場中性子線回折によって調べ，炭素やマンガンといった元素の分配挙動が，変態の進行に伴ってパラ平衡からオルソ平衡へと変化する可能性を見出した．

研究成果の概要（英文）：Thermomechanical processing that involves precisely controlled deformation and heat treatment at elevated temperature has been practically used to obtain fine-grained ferrite structures. Nowadays, a new concept of process utilizing dynamic ferrite transformation has been received much attention because ultrafine-grained structure with a mean grain size of approximately 1 um can be achieved. The present study investigated partitioning behavior, transformation kinetics, and change in lattice defects during dynamic ferrite transformation by in-situ neutron diffraction analysis. The results suggest that partitioning behavior of alloying elements changes from para- to ortho-equilibrium with the progress of dynamic ferrite transformation.

研究分野：材料組織学

キーワード：動的フェライト変態　加工熱処理　中性子回折　炭素分配挙動

１．研究開始当初の背景

鉄鋼材料における代表的な加工熱処理の一つである制御圧延・加速冷却は，加工硬化オーステナイトからのフェライト変態により，微細粒フェライト組織を得るものである．さらに微細なフェライト組織を得るために，低温・大ひずみ加工プロセスが提案され，粒径 1 μm 以下の超微細粒組織が実現されてきている(1)．この低温・大ひずみ加工プロセスでは，フェライト変態の kinetics が著しく促進される結果，オーステナイトの変形中にフェライト変態が生じる場合がある．このオーステナイト相の変形中にフェライト変態が生じる現象は動的フェライト変態と呼ばれている．

動的フェライト変態は，冷却中や等温保持中に生じる通常の静的フェライト変態と同様に拡散型変態であるという考え(2)が一般的であるが，組織特徴等からマッシブ変態(3)やせん断型変態(4)であると主張している研究グループもあり，その変態メカニズムの詳細は不明である．動的フェライト変態における変態メカニズムの解明は，更なる超微細粒フェライト組織実現のための新規加工熱処理プロセスの開発に繋がるだけでなく，新しい相変態分野の開拓に繋がる可能性もあり，日本だけでなく世界中で盛んに研究が行われている．

２．研究の目的

動的フェライト変態は高温度域の変形中に生じる変態であるため，高温変形後に直ちに水冷等により試料を急速冷却することによって高温時の組織を凍結し，室温での組織観察等によりその変態挙動を調べる手法が一般的である．しかし，この手法を使う限り，高温度域での変形前および変形中に生じている現象を正確に把握することは不可能に近い．中性子線は X 線に比べて透過能が高く，バルク試験片の内部情報を精度よく検知することが可能である．そこで，本研究な中性子を利用した高温変形その場中性子線回折解析によって，動的フェライト変態中の炭素の分配挙動を明らかにし，動的フェライト変態における変態メカニズムを解明することを目的として実験を行った．

３．研究の方法

試料として Fe-2Mn-0.1C (wt. %) 合金，Fe-2Mn-0.4C (wt. %) 合金，および Fe-10Ni-0.1C (wt. %) 合金を用いた．大強度陽子加速器施設 (J-PARC) / 物質・生命科学実験施設 (MLF) のビームライン 19 (匠) にて，6.6 mm ϕ × 11 mm h の円柱状試験片に対して，800 ~ 1000 °C のオーステナイト化処理後に種々の温度，種々のひずみ速度で 50 ~ 60 % の単軸圧縮加工を施し，加工熱処理中の動的フェライト変態挙動をその場中性子回折により評価した．加工熱処理は J-PARC / MLF ビームライン 19 (匠) に導入された高温加工熱処理シミュレータを用いて行った．装置の概観および模式図を **Figure 1** に示す．得られた中性子回折プロファイルに対して，Z-Rietveld ソフトウェアを用いたリートベルト解析を行うことによって，変態中のフェライトおよびオーステナイトの格子定数を測定した．また中性子回折プロファイルを Convolutional multiple whole profile (CMWP) 解析(5)し，変態中のオーステナイトとフェライトの転位密度を算出した．

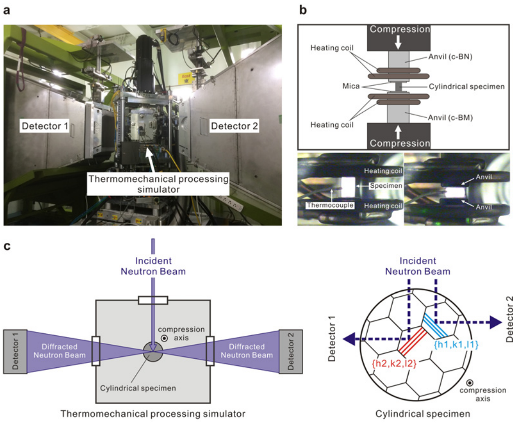

Figure 1 (a) The thermomechanical processing simulator installed at the BL 19 “TAKUMI” in MLF / J-PARC, (b) schematic illustration and snap shots during compression experiment of the testing part of the simulator, (c) the geometry of the compression experiment with respect to the incident and diffracted neutron beams.

４．研究成果

Figure 2 は Fe-2Mn-0.1C 合金を温度：700 °C, ひずみ速度：10^{-3} s^{-1} で圧縮加工した際に得られた中性子回折プロファイルである．縦軸は加工温度 (700 °C) に到達してからの時間を表しており，0 ~ 27 s : 700 °C に等温保持，27 ~ 748 s : 圧縮加工，748 s ~ ：圧縮加工後に除荷して 700 °C 等温保持，となっている．圧縮加工を開始してからフェライトの{110}ピークや{200}ピークが現れ始めており，加工中に動的フェライト変態が生じていることがわかる．つまり，中性子回折解析によって動的フェライト変態の発現をその場で捉えることに成功した．

Fe-2Mn-0.1C 合金における静的フェライト変態および動的フェライト変態の変態 kinetics を **Figure 3** に示す．同一温度で静的フェライトの体積率と動的フェライトの体積率を比較すると，動的フェライトの体積率が非常に大きくなっていることがわかる．そのため，圧縮変形によって変態 kinetics が大きく促進されていると言える．また，650 °C での動的フェライトの体積率は Thermo calc ソフトウェアによって計算した平衡体積率と同程度であった．

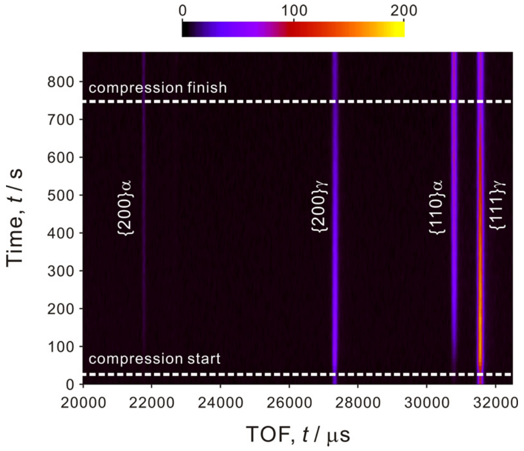

Figure 2 Neutron diffraction profile obtained during thermomechanical process in the Fe-2Mn-0.1C alloy (deformation temperature: 700 °C, strain rate: 10^{-3} s^{-1}).

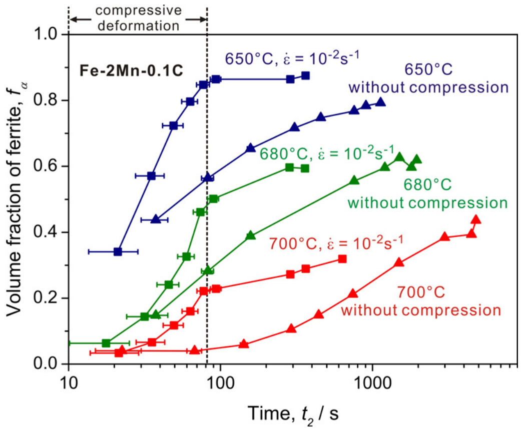

Figure 3 Changes in volume fractions of ferrite during static ferrite transformation (without compression) and dynamic ferrite transformation (with compression at a strain rate of 10^{-2} s^{-1}) in the Fe-2Mn-0.1C alloy. Triangle and square plots represent statically transformed ferrite and dynamically transformed ferrite, respectively.

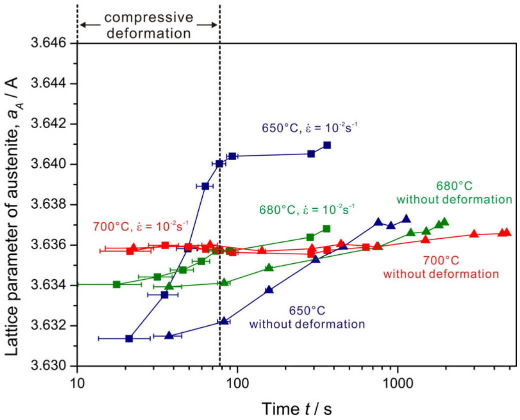

Figure 4 Changes in lattice constant of austenite during static ferrite transformation (without compression) and dynamic ferrite transformation (with compression at a strain rate of 10^{-2} s^{-1}). Triangle and square plots represent static ferrite transformation and dynamic ferrite transformation, respectively.

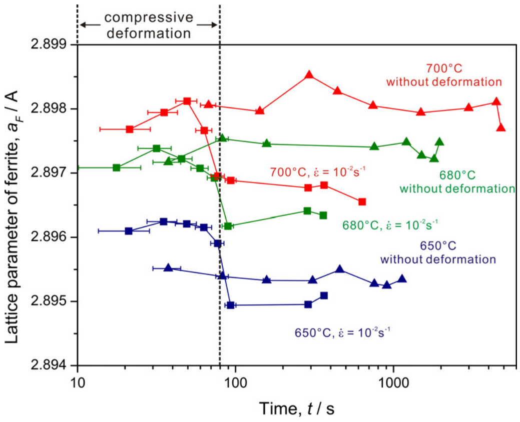

Figure 5 Changes in lattice constant of ferrite during static ferrite transformation (without compression) and dynamic ferrite transformation (with compression at a strain rate of 10^{-2} s^{-1}). Triangle and square plots represent static ferrite transformation and dynamic ferrite transformation, respectively.

Fe-2Mn-0.1C 合金において，ひずみ速度 : 10^{-2} s^{-1}，変形温度 : 650 °C, 680 °C, 700 °C での加工中および等温保持中のオーステナイトとフェライトの格子定数を **Figure 4** および **Figure 5** に示す．オーステナイトの格子定数について注目すると，無加工材では，650 °C, 680 °C，700 °C のどの温度においても，静的フェライト変態の進行とともに，オーステナイトの格子定数が徐々に増加している．一方，圧縮加工を施した場合は，圧縮加工中に，つまり動的フェライト変態の進行中にオーステナイトの格子定数が大きく増加しており，加工終了後はほぼ一定となっていることがわかる．この動的フェライト変態の進行に伴ってオーステナイトの格子定数が大きく増加する要因は，(i) 圧縮変形による弾性ひずみ，(ii) 変態に伴ってフェライトから掃き出されたマンガンや炭素の濃縮，の二つが考えられる．

次に，フェライトの格子定数の変化について注目すると，無加工材では格子定数はほとんど変化しておらず，静的フェライト変態では，変態が進行してもフェライトの格子定数はほとんど変化しないということがわかる．一方，圧縮加工を施した場合は，加工とともに，つまり動的フェライト変態の進行中には，まず格子定数がわずかに増加し，その後に大きく減少し，そして加工終了後はほぼ一定と

なっている．このフェライトの格子定数変化は圧縮変形による弾性ひずみとは逆方向の変化であるため，動的フェライト変態に起因したものである．また，動的フェライトの格子定数は静的フェライトにくらべて小さくなっている．これらの傾向は，Fe-2Mn-0.4C合金およびFe-10Ni-0.1C合金でも確認された．

以上の結果から，動的フェライト変態の初期では炭素はフェライトとオーステナイトに分配しているが，マンガンは分配していないパラ平衡が成り立っており，変態の進行に伴ってマンガンも分配するオルソ平衡に遷移していると考えることができる．そこで，動的フェライト変態における元素分配挙動が変態の進行に伴ってパラ平衡からオルソ平衡に変化すると仮定して，中性子回折解析から見積もった格子定数変化量と Thermo calc ソフトウェアによって計算した格子定数変化量を比較した．その結果を **Table 1** に示す．マンガン濃度および炭素濃度とフェライト格子定数の関係は，$\Delta a_a = 6.7 \times 10^{-4}$ at % Mn Å(6)および$\Delta a_a = 8.4 \times 10^{-3}$ at % C Å(7)を用いた．**Table 1** から，中性子回折解析から見積もった格子定数変化量はパラ平衡からオルソ平衡へ遷移した場合の格子定数変化量とよく一致していることがわかる．よって，動的フェライト変態におけるフェライトの格子定数変化はパラ平衡からオルソ平衡への遷移に起因していると考えられる．

Table 1 Changes in lattice constant of ferrite estimated by thermocalc software assuming that partitioning behavior changes from para equilibrium to ortho equilibrium, and those obtained from the in-situ neutron diffraction analysis (Fe-2Mn-0.1C).

	para → ortho	Experimental result (ST→DT)
650°C	Mn: $\Delta a_\alpha = 4.445 \times 10^{-4}$ Å C: $\Delta a_\alpha = 2.852 \times 10^{-4}$ Å $\Delta a_\alpha = 7.298 \times 10^{-4}$ Å	strain rate = 10^{-2}: $\Delta a_\alpha = 3.03 \times 10^{-4}$ Å strain rate = 10^{-3}: $\Delta a_\alpha = 2.68 \times 10^{-4}$ Å
680°C	Mn: $\Delta a_\alpha = 4.622 \times 10^{-4}$ Å C: $\Delta a_\alpha = 2.027 \times 10^{-4}$ Å $\Delta a_\alpha = 6.650 \times 10^{-4}$ Å	strain rate = 10^{-2}: $\Delta a_\alpha = 8.75 \times 10^{-4}$ Å strain rate = 10^{-3}: $\Delta a_\alpha = 1.10 \times 10^{-3}$ Å
700°C	Mn: $\Delta a_\alpha = 4.805 \times 10^{-4}$ Å C: $\Delta a_\alpha = 1.465 \times 10^{-4}$ Å $\Delta a_\alpha = 6.270 \times 10^{-4}$ Å	strain rate = 10^{-2}: $\Delta a_\alpha = 1.47 \times 10^{-3}$ Å strain rate = 10^{-3}: $\Delta a_\alpha = 5.65 \times 10^{-4}$ Å

CMWP 解析によって，Fe-10Ni-0.1C 合金の高温加工時のオーステナイトの転位密度変化を測定した結果を **Figure 6** に示す．560 °C での加工では，ひずみ量の増加とともにオーステナイト中の転位密度が単調増加している．560 °C 加工では動的フェライト変態はほとんど生じないため，この温度以下ではオーステナイトの動的再結晶は生じないと言える．しかし 520 °C，480 °C では，オーステナイトの転位密度は加工初期に増加した後，減少する傾向が確認できる．また，480 °C 加工は 560 °C, 520 °C よりも低温度域での加工であるにもかかわらず，変態後期では転位密度が非常に小さくなっている．これらの結果は，

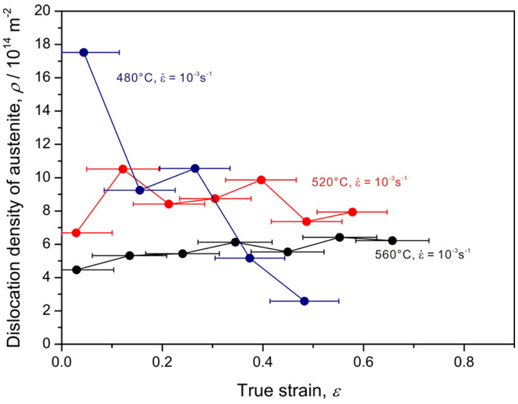

Figure 6 Changes in dislocation density of austenite during dynamic ferrite transformation in the Fe-10Ni-0.1C (strain rate: 10^{-3} s^{-1}).

加工がオーステナイトよりもフェライトに集中していることを意味している．つまり，オーステナイトへはフェライト変態の核生成サイトとなる転位はあまり導入されておらず，加工がフェライトに集中するため，生成したフェライトの動的再結晶が動的フェライト変態の微細化メカニズムであることを意味していると言える．またこれらのフェライト中に導入された転位が拡散を促進する結果，動的フェライト変態中に元素分配挙動がパラ平衡からオルソ平衡へと遷移したと考えられる．

＜引用文献＞

(1) 牧正志，古原忠，辻伸泰，森戸茂一，宮本吾郎，柴田曉伸: “鋼の加工熱処理の変遷と今後の動向”, 鉄と鋼, 100 (2014) 1062-1075.

(2) H. Beladi, G.L. Kelly, P.D. Hodgson: “Ultrafine grained structure formation in steels using dynamic strain induced transformation processing”, Int. Mater. Rev., 52 (2007) 14-28.

(3) H. Yada, C.M. Li, H. Yamagata: “Dynamic $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation during hot deformation in iron-nickel-carbon alloys”, ISIJ Int., 40 (2000) 200-206.

(4) C. Ghosh, V.V. Basabe, J.J. Jonas, Y.M. Kim, I.H. Jung, S. Yue: “The dynamic transformation of deformed austenite at temperatures above the Ae_3”, Acta Mater., 61 (2013) 2348-2362.

(5) T. Ungár, L. Balogh, G. Ribárik: “Defect-related physical-profile-based X-ray and neutron line profile analysis”, Metall. Mater. Trans. A, 41 (2010) 1202-1209.

(6) W.C. Leslie: “Iron and its dilute substitutional solid solutions”, Metall. Trans., 3 (1972) 5-26.

(7) E.J. Fasiska, H. Wagenblast: “Dilation of alpha iron by carbon”, Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967) 1818-1820.

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計　0　件）

〔学会発表〕（計　5　件）

(1) 中村慶彦，柴田曉伸，W. Gong，S. Harjo，川崎卓郎，辻伸泰:「中 Mn 鋼の加工熱処理に伴う組織形成過程のその場中性子線解析」，日本鉄鋼協会春季講演大会，2017.3.15-17，首都大学東京.

(2) W. Gong, S. Harjo, A. Shibata, T. Kawasaki, Y. Tomota, T. Shinozaki, N. Tsuji: “Effect of ausforming on isothermal transformation below Ms in NiCrMoV steel studied by in-situ neutron diffraction”, TMS Annual Meeting & Exhibition 2017, 2017.2.26-3.2，San Diego, USA.

(3) A. Shibata, Y. Takeda, W. Gong, S. Harjo, T. Kawasaki, N. Tsuji: “In-situ neutron diffraction analysis for dynamic ferrite transformation behavior in low-carbon steels”, TMS Annual Meeting & Exhibition 2017, 2017.2.26-3.2，San Diego, USA.

(4) 柴田曉伸，竹田泰成，W. Gong，S. Harjo，川崎卓郎，辻伸泰:「動的フェライト変態における元素分配挙動のその場中性子線解析」，日本鉄鋼協会秋季講演大会，2016.9.21-23，大阪大学.

(5) 柴田曉伸，朴魯謹，山﨑慎太郎，林杉，ステファヌス ハルヨ, 川崎卓郎, 辻伸泰:「新規な加工熱処理プロセスの開発を目指した高温その場中性子回折による相変態挙動の解析」，第 2 回元素戦略プロジェクト＜研究拠点型＞ / 大型研究施設連携シンポジウム，2016.1.21-22，東京大学.

〔図書〕（計　0　件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計　0　件）

○取得状況（計　0　件）

６．研究組織

(1)研究代表者

柴田　曉伸（SHIBATA Akinobu）

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：60451994