

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14840

研究課題名（和文）粒界整合性を考慮した鉄合金における溶質元素粒界偏析の本質的理解

研究課題名（英文）Essential understanding of solute segregation at grain boundary in iron alloys by considering boundary coherency

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） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：三次元アトムプローブを用いてフェライト組織を有するモデル合金におけるPの平衡粒界偏析挙動におよぼすCおよびMo添加の影響を調査した。Fe-P二元合金の焼鈍材において、小角粒界よりも大角粒界におけるPの偏析量が高いことが確認された。これを踏まえて、C添加材およびMo添加材においても同様な性格を有する粒界を選択して解析を行った結果、Cを微量添加しても著しく偏析し、Cの偏析量の増加とともにPの偏析量が減少する。また、Moを添加すると、Moの偏析によってPの偏析量がほとんど変化しない。これらの合金元素添加の影響について、Pとの相互作用という熱力学的な観点から理解できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フェライトのモデル合金におけるPの粒界偏析におよぼす粒界性格および合金元素添加の影響解明は、Pの粒界偏析に起因した実用マルテンサイト鋼の高温焼戻し脆性の抑制対策の確立に不可欠である。本研究の成果に基づいて、マルテンサイト鋼の結晶方位制御、またはC、Moなどの合金元素添加を活用することで、P含有の焼戻しマルテンサイト鋼の靱性向上が期待される。また、多成分系における粒界偏析挙動を元素間相互作用の観点で理解することは、他の合金系への展開も可能である。

研究成果の概要（英文）：The effects of C and Mo additions on equilibrium grain boundary segregation behaviors of P in ferritic model alloys were investigated by using three-dimensional atom probe. In annealed Fe-P binary alloy, the segregation amount of P at high-angle grain boundary was found to be higher than that at low-carbon grain boundary. Based on this, the grain boundaries in C-added alloy and Mo-added alloy with similar boundary characters were selected for analysis. Even with small amount of addition, C is severely segregated at grain boundary, which reduces the segregation amount of P. On the other hand, the segregation amount of P is not changed by the segregation of Mo. The effects of these alloying elements can be understood by considering the thermodynamics in terms of their interactions with P.

研究分野：金属材料

キーワード：粒界偏析 粒界性格 合金元素 アトムプローブ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、鋼構造物に対して地球温暖化防止を目的とした軽量化や安全性向上、設計の高度化に加えて製作コストの低減やライフサイクルコストの低減などの要求が年々厳しくなっている。機械構造物用鋼もそれに伴って高強度化・高靱性化が要求されている。鋼の高強度化には最も強度の高いマルテンサイト組織がよく用いられている。しかしながら、マルテンサイトは焼入れままでは非常に脆いため、共析温度以下で焼戻し処理を行ってから使用されることは通常である。鋼中に微量不純物が含まれる場合、500 近傍での焼戻しにより衝撃吸収エネルギーが小さくなり、高温焼戻し脆性として知られている。原因としては焼戻し処理中にリン(P)などの不純物元素の粒界偏析が発現し、旧オーステナイト粒界に沿った破壊が起こりやすくなるためである。

鉄合金における溶質元素の粒界偏析は様々な因子に影響され、これまでオージェ電子分光法(AES)を用いた研究が広く行われている。例えば、フェライト粒界におけるPの偏析量が焼鈍温度の低下とともに増加すると知られている。また、Pの粒界偏析によるマルテンサイト鋼の高温焼戻し脆性は炭素(C)およびモリブデン(Mo)の添加により抑制されると報告されており、Pの偏析量が合金元素添加により変化することが考えられる。さらに、マルテンサイトの高温焼戻し脆性による破壊はラス・ブロック界面ではなく、基本的に旧オーステナイト粒界で起こることから、Pの偏析挙動は粒界性格にも強く依存することがわかり、フェライト粒界におけるP偏析の粒界面方位依存性がすでに報告されている。しかしながら、これらはAES装置においてPの濃度が比較的高い試料を脆性破壊させた後に得られた結果である。Pの添加量が多すぎると、リン化合物の析出により固溶したPの濃度が変化し、Pの粒界偏析挙動を正確に評価できないという問題があるため、近年の鋼材中のP濃度に近い、低P濃度(100ppm程度)への知見が必要である。また、温度や合金元素添加の影響について、これまで粒界性格を揃えたうえで議論されていないため、Pの粒界偏析挙動を本質的な理解に至っていないことは現状である。

2. 研究の目的

粒界性格の影響を考慮したうえで、優れた空間分解能および質量分解能かつ粒界破壊を必要としないという特徴を有する三次元アトムプローブ(3DAP)を用いて、低P濃度のフェライトモデル合金におけるPの平衡粒界偏析量を測定することにより、Pの粒界偏析におよぼすCおよびMo添加の影響を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

Fe-0.011mass%Pの二元合金をベース材として、それにそれぞれ13ppmのCまたは0.5mass%のMoを加えた合金を比較材として使用した。ベース材については、Cやボロンなどの不純物元素を除去するため、あらかじめ湿水素の雰囲気中で焼鈍を行った。均質化処理された各合金の冷間圧延を施した後、フェライト温度域の1073K-12hで再結晶させて100 μ m程度の粒径を有する整粒組織が得られた。その後、873KにおいてPの平衡粒界偏析に至るまで十分に長い時間の24hで焼鈍処理後、水冷で組織を凍結した。機械および電解研磨された試料を電子線後方散乱回折(EBSD)で測定を行い、フェライト粒界の方位差を評価した。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、FIBでフェライト粒界が含まれた針状試料を作成し、粒界性格が明らかとなったフェライト粒界におけるPの偏析量を3DAPで定量測定した。このような解析手法をベース材における複数の粒界に対して行い、Pの粒界偏析におよぼす粒界性格の影響を調査した。また、C添加材およびMo添加材においても同様な性格を有するフェライト粒界を測定することで、合金元素添加の影響を調査した。

4. 研究成果

フェライト粒界における P 偏析におよぼす粒界性格の影響

Fig. 1 に Fe-0.011mass%P (ベース材) の 873K-24h 焼鈍材における P の粒界偏析の解析例を示す。EBSD で測定したフェライト (α) 方位マップから、焼鈍材の再結晶が終了していることがわかる。粒界方位差がそれぞれ 10.2° の小角粒界および 42.2° の大角粒界において、P が偏析していることが 3DAP の原子マップより確認された。また、粒界に垂直な方向に沿った 1D 濃度プロファイルにより、P の粒界偏析量を距離に対する濃度の積分値である interfacial excess (粒界における単位面積あたりの過剰溶質原子数) で評価した結果、小角粒界よりも大角粒界における P の偏析量が多いことがわかる。

複数の粒界に対して 3DAP 解析を行い、P の粒界偏析量の方位差依存性を粒界ごとにシンボルを変えて Fig. 2 に示す。P の粒界偏析量が方位差角の増加とともに高くなり、 15° を超えるとその増加量が小さくなる傾向が見られた。また、ほぼ同じ方位差にもかかわらず、P の粒界偏析量が倍近く変化していることにより、粒界面方位の影響も無視できないほど大きいことが示唆され、合金元素添加の影響を議論するためには粒界性格を揃える必要がある。

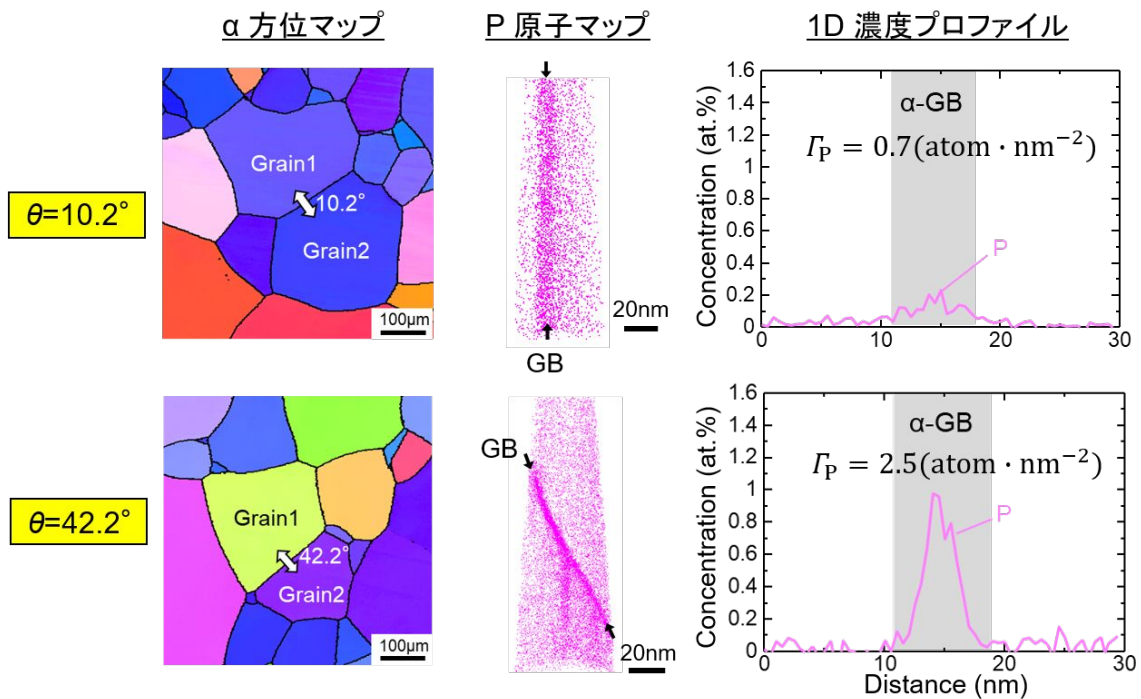


Fig. 1 Fe-0.011mass%P 合金 (ベース材) の 873K-24h 焼鈍材における小角粒界と大角粒界での P 偏析。 θ : 粒界方位差; GB: 粒界; Γ : interfacial excess.

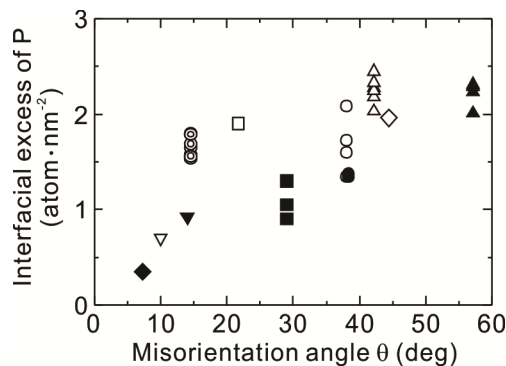


Fig. 2 ベース材の 873K-24h 焼鈍材における P の偏析量の粒界方位差依存性。

フェライト粒界における P 偏析におよぼす C、Mo 添加の影響

Fig. 3 にベース材と同様に 873K-24h で焼鈍された C 添加材および Mo 添加材において、Fig. 1 に示した大角粒界に近い性格を有する粒界の 3DAP 解析結果を示す。原子マップにより、P に加えて C および Mo も粒界に偏析していることが確認された。また、1D の濃度プロファイルにより、C は 13ppm の微量添加でも P よりも多く偏析していることと、Mo が P とほぼ同程度で偏析していることがわかる。

Fig. 4 に各焼鈍材の大角粒界における P の偏析量を C および Mo の偏析量に対する変化を示す。C 偏析量の増加とともに P の粒界偏析量が大幅に減少し、Mo が偏析しても P の粒界偏析量はほぼ変化しないことがわかる。これらの現象は、過去に報告された P-C 間の強い反発的相互作用また Mo-P 間のわずかな相互作用からそれぞれ説明できる。鉄合金における溶質元素の平衡粒界偏析挙動におよぼす合金元素添加の影響を熱力学的な観点から理解でき、今後他の合金系への展開が期待される。

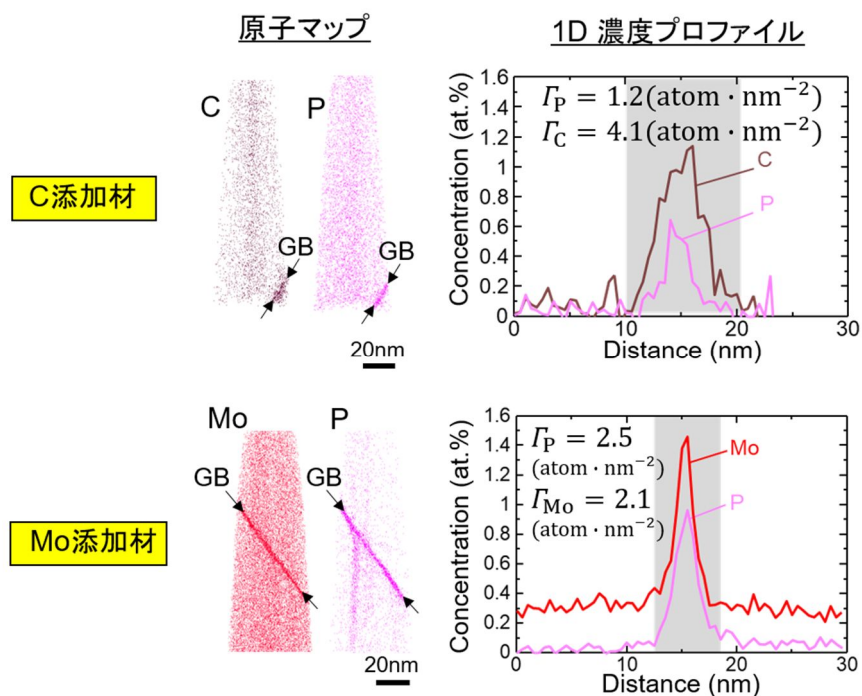


Fig. 3 Fe-0.011mass%P-13ppmC (C 添加材) と Fe-0.011mass%P-0.5mass%Mo (Mo 添加材) の 873K-24h 焼鈍材における大角粒界での元素偏析。

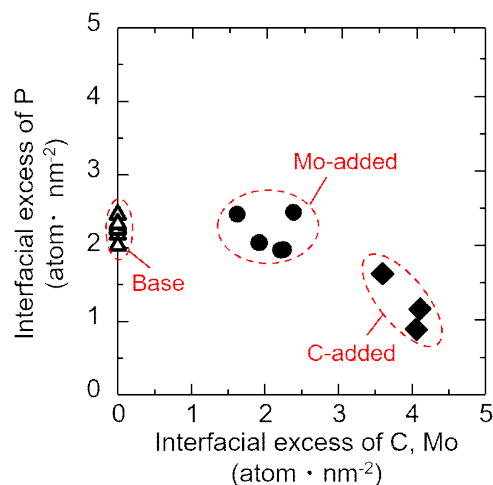


Fig. 4 C 添加材と Mo 添加材の 873K-24h 焼鈍材における大角粒界での元素偏析量の比較。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 張咏杰, 池田幸平, 宮本吾郎, 古原忠, 木津谷茂樹, 高山直樹, 伊木聡
2. 発表標題 フェライト粒界におけるP偏析におよぼすC, Mo添加の影響
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第179 回春季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 池田幸平, 張咏杰, 宮本吾郎, 古原忠, 木津谷茂樹, 高山直樹, 伊木聡
2. 発表標題 フェライト粒界におけるP偏析におよぼすC, Mo添加の影響
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第178 回秋季講演大会
4. 発表年 2019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