

平成 22 年 5 月 15 日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2007 ～ 2009
 課題番号：19360310
 研究課題名（和文）析出誘起再結晶 -新規な再結晶現象の解明と集合組織制御への応用-

研究課題名（英文）Precipitation induced recrystallization -Clarification of new recrystallization phenomena and its application to texture control

研究代表者
 古原 忠 (FURUHARA TADASHI)
 東北大学・金属材料研究所・教授
 研究者番号：50221560

研究成果の概要（和文）：

析出誘起再結晶粒の成長に及ぼす初期フェライト粒界およびマルテンサイト組織の影響を調べ、5 度以上の方位差を有する境界では $\Sigma 9$ 関係が失われることから再結晶粒が新たに生成することを明らかにした。また、Ni を添加してオーステナイトを安定化させた高 Cr 合金でも析出誘起再結晶が発現することを初めて見出し、本現象が多量の析出物が生成する系で一般的に起こりうる現象であることを明確に示した。

研究成果の概要（英文）：

The effects of initial α grain boundary and lath martensite structure on precipitation induced recrystallization(PIR) have been investigated. The growth of recrystallized grains is inhibited at the boundary misoriented larger than 5 degrees, resulting in the formation of new ferrite grain at these boundaries. The PIR was found to appear in the austenitic high-Cr alloy in which austenite is stabilized by the Ni addition. This implies that the PIR can take place generally regardless of crystal structure of the matrix when the volume fraction of precipitate is higher.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2008 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2009 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	9,500,000	2,850,000	12,350,000

研究分野：鉄鋼材料の微細組織制御による特性向上

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：表面処理, 析出物, EBSD, 窒化物, 鉄鋼材料

1. 研究開始当初の背景

材料異方性の制御は、化学組成に依らずともプロセス制御で特性向上が可能なことから、より普遍的かつ先進的な材料特性の制御法であると言える。加工後の加熱による再結

晶を利用した集合組織制御は、自動車用の高加工性薄鋼板、低損失電磁鋼板、ブラウン管 TV のシャドウマスク等の鉄鋼などの金属材料分野での特性向上に必要な不可欠の技術となっている。

申請者のグループは最近、窒化という表面からの異種原子注入によって鉄鋼材料中にナノメートルサイズの第二相（窒化物）が析出する場合、母相（フェライト相）との構造の違いから生じるミスフィットを緩和するため母相が自発的に塑性変形し、窒化処理が施される 500°C 付近の高温加熱で再結晶する析出誘起再結晶現象が起こり、特殊な集合組織を持つ柱状晶組織が形成されることを初めて見出した。この析出誘起再結晶現象は、材料に機械的な外部変形を加えることなく再結晶が発現するため、粒径微細化や集合組織を制御する全く新たな熱処理法と発展する可能性があるが、今後の有用に利用していくため、その発現条件の明確化が必要とされている。

2. 研究の目的

本研究では、鉄合金における析出誘起再結晶の機構およびその普遍性について明らかにすることを目的とする。このために、申請者が本現象を見出した鉄合金の窒化において、析出誘起再結晶の発現におよぼす初期組織の影響を調べるとともに、特定方位の再結晶粒生成による材料集合組織の制御の指導原理の明確化を行う。

3. 研究の方法

Fe-10Cr, Fe-18Cr フェライト合金および Fe-10Cr-0.2C マルテンサイト合金を用いた。また、オーステナイト系における窒化挙動を調べるため Fe-20Cr-10Ni, Fe-(3, 10, 20)Cr-35Ni 合金を用いた。これらの合金を焼鈍および焼入れによって初期組織を適宜調整した後、693~973K において種々の時間プラズマ窒化を施した。また、一部の試料については窒化ポテンシャルの影響を調べるためガス窒化炉を用いて種々の温度、雰囲気下でガス窒化を施した。これらの試料に対して、光顕、電子顕微鏡を用いた組織観察および、電子線後方散乱回折 (EBSD) を用いた結晶方位解析を行った。

4. 研究成果

初めに析出誘起再結晶組織形成に及ぼす初期組織形態の影響を Fe-18Cr 合金を用いて調べた。冷間加工後再結晶させた細粒フェライト (α) 組織および冷間加工組織を初期組織として窒化を施した。843K で窒化したこれらの合金の結晶方位マップを図 1 に示す。いずれの試料でも窒化層では元の α 粒と異なる結晶方位を持つ新たな α 粒が生成している。電子顕微鏡観察により新たに生成した窒化層中の α 粒は (α +CrN) からなるラメラ組織から構成されることが分かった。更に、新たに生成した α 粒の成長は窒化前に存在した α 粒界で止まり、前方にある α 粒と $\Sigma 9$ 関係 ($\langle 011 \rangle_{\alpha}$, 39°

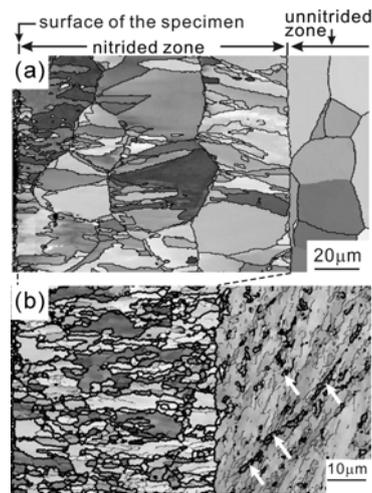


図 1 843K で窒化した Fe-18Cr 合金の α 方位マップ, (a) 細粒組織, (b) 冷間加工組織

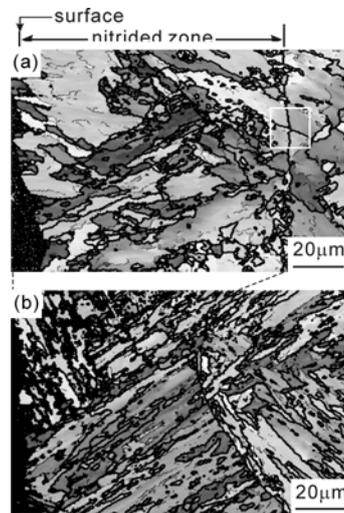


図 2 843K で窒化した Fe-18Cr 合金の α 方位マップ, (a) 細粒組織, (b) 冷間加工組織

回転) を持つ別の α 粒が新たに核生成する。特に、冷間加工材では 5° 以上のサブグレイン境界でも α 粒の成長が抑制され、窒化層中の α 粒径は著しく微細化されることが明らかとなった。このような α 成長の抑制効果は $\Sigma 9$ 対応格子粒界に許容されるずれ角よりも大きな方位差の粒界について発現するという重要な知見を得た。

次に初期組織に含まれる第 2 相粒子の影響を調べるため、Fe-10Cr 合金および Fe-10Cr-0.2C 合金をオーステナイト温度域から焼入れしてマルテンサイト組織とした後、843K で種々の時間窒化処理してその窒化組織を調べた。図 2 に両合金の α 方位マップを示す。Fe-10Cr マルテンサイト組織の窒化では新たな α 粒が生成する (図 2(a)) が、先で得られた知見と同様にラスマルテンサイト

組織中の 5° 以上の小角粒界で α 粒の成長は止まり、別の α 粒が核生成することが明らかとなった。一方、Fe-10Cr-0.2C マルテンサイト組織の窒化(図 2(b))では新たな α 粒の生成は見られず、元のマルテンサイト基地中にセメンタイトとCrNが分散した組織を呈することを見出した。以上より、セメンタイト中にCrが濃化して母相中のCr濃度が減少することでCrN析出が抑制されるため再結晶粒の生成が起らない可能性が示唆された。

これまで、bcc 構造のフェライトを母相とする高 Cr 合金を対象として調査を行ってきたが、この現象が他の結晶構造においても発現する普遍的なものかどうかを調べるため、オーステナイト系鉄合金における再結晶発現条件を調べた。オーステナイトを安定化させるため Ni を多量に添加した Fe-20Cr-10Ni, Fe-(3, 10, 20)Cr-35Ni 合金を用い、各試料のプラズマ窒化組織を調べた。その結果、オーステナイト系合金では図 3 に示すように Fe-20Cr-10Ni 合金を 943K で、Fe-(10, 20)Cr-35Ni 合金を 843K 以上の高温で窒化すると窒化領域にラメラ状 CrN を含む新たな γ 粒が生成すること、添加 Cr 量の少ない Fe-3Cr-35Ni 合金ではいずれの窒化温度でも新たなオーステナイト粒は生成しないことを見出した。これら新たに生成したオーステナイト粒はフェライト系合金と異なり元のオーステナイト粒と $\langle 100 \rangle \gamma$ を共有し $10\text{-}40^\circ$ の方位差を持つことが明らかとなった。Fe-35Ni-Cr 合金ではオーステナイトが安定化されており、新たなオーステナイト粒の生成に $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$ という相変態に関わる可能性がないことから、オーステナイト系ステンレス鋼の窒化においてもCrN析出に伴う歪に誘起されてオーステナイトの再結晶が起こると結論した。一方、これまでのフェライト系ステンレス鋼の窒化挙動とは異なりより低温では新たなオーステナイト粒の生成は見られない。また、オーステナイト系合金の一部窒化条件では、窒化中にオーステナイトに比べ窒素拡散係数が大きいフェライト粒が生成するため、窒化層の成長が著しく促進される異常成長が現れるという重要な知見が得られた(図 4)。

次に高 Cr 添加鉄合金に対して、従来我々が行ってきたプラズマ窒化処理に代えてガス窒化処理を行うことで、析出誘起再結晶に及ぼす窒化ポテンシャルの影響を調べ、以下の知見を得た。973K においては Cr 添加によって試料表面に生成する不動態膜の影響で良好な窒化反応が見られなかったため、主に 1273K において実験を行った。1273K でオーステナイトが安定な Fe-10Cr 合金およびフェライトが安定な Fe-18Cr 合金を用いてガス窒化処理により生成した窒化層の微細組織を調べたところ、Fe-10Cr 合金では表面からの窒素流入に伴いオーステナイト中で Cr_2N お

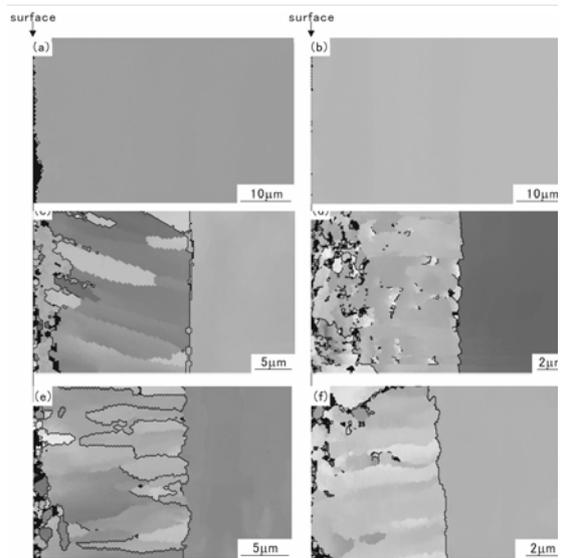


図3 γ 方位マップ, (a),(b) Fe-3Cr-35Ni, (c),(d)Fe-10Cr-35Ni, (e),(f) Fe-20Cr-35Ni (a),(c),(d) 943K窒化材, (b),(d),(f) 843K窒化材

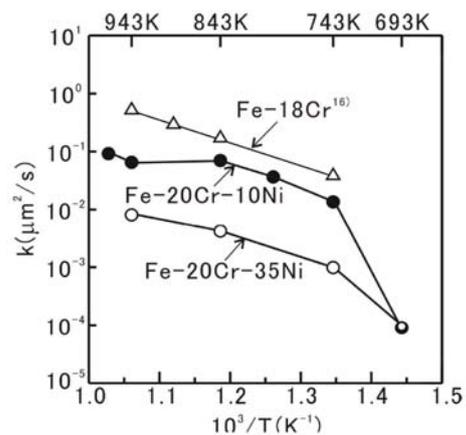


図 4 各合金における放物線成長速度定数の比較

よび CrN 粒子が連続析出することが分かり、析出誘起再結晶は見られなかった。一方、Fe-18Cr 合金では窒素流入によりオーステナイトが安定となるため、窒化層先端にオーステナイト単相領域、その表面側に Cr_2N +オーステナイトのラメラ組織が生成することが明らかとなった。窒素ポテンシャルを低下させると窒化層全体の厚さは減少するが、オーステナイト単相領域の厚さの減少は小さく、低ポテンシャルでは、窒化層はほぼオーステナイト単相となる。(Cr_2N +オーステナイト) ラメラ組織は、オーステナイト単相領域へ浸食しながら成長し、その境界はオーステナイトの大角粒界となっていることが EBSD 測定

により明らかになっている。試料表面近傍にオーステナイト粒界がすでにあるため不連続析出の核生成に析出誘起再結晶が発現していない可能性も捨てきれないが、窒素流入によるオーステナイト化後、更に窒素濃度が増加することで Cr₂N がオーステナイト中で不連続析出することが明らかとなり、窒素流入により高温で生成したオーステナイトでも析出誘起再結晶に起因する不連続再結晶が起こることが示唆されている。

以上、本研究では、析出誘起再結晶の発現およびその組織と集合組織に及ぼす初期組織、母相結晶構造の影響を調べた。その結果、初期組織中の 5 度以上の方位差を有する境界では再結晶粒の成長が抑制され再結晶粒がその境界で新たに生成すること、オーステナイト合金では異なる集合組織を有する析出誘起再結晶現象が発現するという重要な知見を得た。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① G. Miyamoto, A. Yonemoto, Y. Tanaka, T. Maki, T. Furuhashi, Microstructure and growth kinetics of nitrided zone in plasma-nitrided Fe-Cr alloys, ISIJ International, 査読有, 47, 2007, 1491-1496
- ② 富尾悠素, 木津谷茂樹, 宮本吾郎, 古原忠, プラズマ窒化したマルテンサイト鋼における合金窒化物の微細析出, 熱処理, 査読有, 48, 2008, 125-126
- ③ Y. Tomio, S. Kitsuya, K. Oishi, K. Hono, G. Miyamoto, T. Furuhashi, Precipitation behavior of alloy nitrides during plasma nitriding in Fe-0.6mass%C-1mass%M (M=Al, Cr) martensitic steels, Journal of the Japan Society for heat treatment, 査読有, 49, 2009, 161-164
- ④ Goro Miyamoto, Atsushi Yonemoto, Yusuke Tanaka, Tadashi Maki, Tadashi Furuhashi, Effects of pre-existing boundaries on microstructure of plasma-nitriding of Fe-18%Cr alloys, ISIJ International, 査読有, 49, 2009, 1796-1800

[学会発表] (計 7 件)

- ① S. Kitsuya, Y. Tomio, G. Miyamoto, T. Furuhashi, Microstructure of plasma-nitrided high carbon martensitic steels, 日本鉄鋼協会第 154 回秋季講演大会 (岐阜大学), 2007 年 9 月 18 日
- ② 富尾悠素, 木津谷茂樹, 宮本吾郎, 古原忠, 高炭素マルテンサイト鋼のプラ

ズマ窒化挙動, 日本熱処理技術協会第 65 回秋季講演大会 (室蘭工業大学), 2007 年 10 月 3 日

- ③ 古原忠, 富尾悠素, 宮本吾郎, プラズマ窒化した鉄合金における析出組織, 日本鉄鋼協会第 155 回春季講演大会 (武蔵工業大学), 2008 年 3 月 27 日
- ④ Y. Tomio, S. Kitsuya, K. Oishi, K. Hono, G. Miyamoto, T. Furuhashi, Plasma Nitriding Behavior of Fe-C-M Ternary Martensitic Steels, International Federation of Heat Treatment and Surface Treatment (Kobe, Japan), 2008 年 10 月 30 日
- ⑤ 青田洋人, 富尾悠素, 宮本吾郎, 古原忠, High temperature nitriding behavior of Fe-1mass%M (M=Al, Cr, V, Ti) binary alloys, 鉄鋼協会第 156 回秋季講演大会 (熊本大学), 2008 年 9 月 24 日
- ⑥ Y. Tomio G. Miyamoto, T. Furuhashi, Quantitative observation of nano-sized particle distribution in a nitrided Fe-1Cr alloy, 鉄鋼協会第 157 回春季講演大会 (東京工業大学), 2009 年 3 月 30 日
- ⑦ 古原忠, 富尾悠素, 宮本吾郎, 低合金鋼のプラズマ窒化における析出及び表面硬化挙動, 鉄鋼協会第 158 回秋季講演大会 (京都大学), 2009 年 9 月 15 日
- ⑧ 宮本吾郎, 千葉真, 紙川尚也, 古原忠, 純鉄の浸窒焼入れ組織, 鉄鋼協会第 159 回春季講演大会 (つくば大学), 2010 年 3 月 28 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権] (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古原 忠 (FURUHARA TADASHI)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号: 50221560

(2) 研究分担者

宮本 吾郎 (MIYAMOTO GORO)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号: 60451621