

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05148

研究課題名(和文)窒素を利用した新しい高強度-高延性鋼板の創製

研究課題名(英文)Development of novel high strength-ductility steel sheet using nitrogen

研究代表者

佐藤 充孝 (Sato, Mitsutaka)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：10547706

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：Fe-Mn-Cr-N合金のフェライト・ベイナイト変態に対し、形態・結晶学・成長速度および溶質分配の観点から調査し、正変態挙動に及ぼすMnおよびCrの影響および機械特性を調査した。変態温度が低下するに伴い生成するフェライトの組織はAF、WFおよびBFへと変化し、Mn添加量の増加に伴い遅延した。ベイナイト変態させたFe-0.3N材および1Mn材の機械特性は、残留体積率の増加により均一伸びおよび加工硬化量が増加し、TRIP効果の発現が確認された。また、Fe-0.3N材と1Mn材では強度-延性バランスは同程度であった。2Mn1Cr材では降伏応力が大きくなり破断強度が高くなったが伸びは低下した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、正変態における / 界面での元素分配を詳細に測定し、窒素鋼の正変態挙動を / 界面の平衡組成からのずれ、すなわち、エネルギー散逸という観点から評価した。Fe-0.3N材およびMn添加材いずれにおいても、変態時にエネルギー散逸生じており、それらを物理的作用および化学的作用にて定量的に説明することが可能であることを明らかにした。また、炭素鋼との比較では、MnとNおよびCとの間の引力的相互作用から説明でき、i-s相互作用とNおよびC自身の偏析エネルギーの観点から理解することが可能であることを明らかにし、従来の炭素鋼の知見を基にして窒素鋼の相変態も理解することが可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：The ferrite and bainite transformation of Fe-0.3N-xMn (x=0, 1, 2) alloys was investigated in terms of morphology, crystallography, growth rate and elemental partitioning, and the effects of Mn and Cr additions on those transformation behavior and mechanical properties were investigated. With decreasing transformation temperature, the microstructures of the ferrite changed to AF, WF and BF, and the growth of ferrite was retarded with increasing Mn addition. The mechanical properties of bainitic transformed Fe-0.3N and 1Mn alloy showed an increase in uniform elongation and work hardening due to the increase in the volume fraction of retained α' , confirming the occurrence of the TRIP effect. The strength-ductility balance of the Fe-0.3N and 1Mn alloy was comparable, while the 2Mn1Cr alloy had a higher yield stress due to a larger martensite volume fraction, but no increase in elongation.

研究分野：相変態、窒素鋼、組織制御

キーワード：窒素鋼 相変態 エネルギー散逸 機械特性

1. 研究開始当初の背景

窒素は炭素と同様に侵入型元素として鋼中に固溶し、フェライトやオーステナイトに対する固溶限や共析組成および共析温度(A_1 点)に違いがみられるものの、共析反応型であること、格子定数への影響、固溶強化能、拡散速度などにおいて類似した傾向を示す。しかしながら、窒素はガス元素であることから鋼中に高濃度に固溶させることが難しく、濃度制御等の様々なプロセス上の問題点があるなど、これまで合金元素として有効利用しようとする試みはあまりなされてこなかった。そのため炭素鋼と比較して窒素鋼に関する研究報告例は少なく、高窒素ステンレス鋼に関する研究を除けば、析出強化により表面硬化を図る窒化処理に関するものがほとんどである。

このような背景の下、申請者らは浸窒処理を用いて Fe-1M-0.3N (mass%) (M: Si, Cr, Mo, Mn) 合金を作製し、窒素マルテンサイトの焼戻し・逆変態および窒素オーステナイトのフェライト・ベイナイト変態挙動および置換型元素の影響を調査することを目的として、種々の相変態挙動における合金元素の影響を系統的に調査している。その結果として、Fe-N 二元合金の逆変態およびベイナイト変態により 10% 程度の残留オーステナイトが得られること、また、Cr 添加により、600 °C 以上でのフェライト変態時に CrN の相界面析出が生じ、さらに、500 °C におけるベイナイト変態では γ -Fe₄N の析出が著しく抑制されることを見出した。Fe-C 二元合金では残留オーステナイトを得ることが不可能であり、また、残留オーステナイトを得るまたは微細析出物を得るためには複数の元素添加が必須であるが、1 つの元素でこれらをカバーできるのは窒素鋼の大きな特徴である。

2. 研究の目的

本研究では、低合金鋼のフェライト・ベイナイト変態に及ぼす窒素および合金元素添加の影響および合金窒化物の析出挙動に関して、オーステナイト安定化元素である Mn および相界面析出を発現し、Fe₄N の析出を抑制する Cr を添加した合金に対し、変態温度および変態時間の変化に伴う材料の硬さ、微細組織、相分率、析出物の同定について系統的に調査することにより、フェライト・ベイナイト変態に及ぼす侵入型原子および置換型原子 (Cr, Mn) の影響を明らかにするとともに、相界面析出および残留オーステナイトの TRIP 効果を利用した窒素を用いた新しい高強度低合金鋼の開発を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、純鉄および種々の置換型合金元素をそれぞれ 1mass% 添加した合金を使用した。初めに、供試材中の添加元素の偏析を解消するために、各合金の均質化処理を行った。また、各試料のオーステナイト粒径が 80~100 μm となるように均質化後の試料に冷間圧延を施した。上記の手順で用意した試料に対し、浸窒処理を行うことで試料中に 0.3mass% 窒素を固溶させた。

H₂/NH₃ 混合ガスを用い、大気圧にてガス流量を 100 ml/min と固定し、合金ごとに NH₃ ガス分圧を変化させた。処理温度は 1000°C とし、処理時間は試料内部まで窒素が十分拡散可能な 60 min とした。Fig.1 のように浸窒炉の試料出口にソルトバスを設置し、浸窒処理を行った試料をソルトバスに直接落とし、600~750 °C で 5~3600 s までの種々の時間等温保持した後、氷塩水中に焼き入れた。

得られた試料に対し、光学顕微鏡および走査電子顕微鏡による組織観察、X 線回折法による生成相の同定および残留オーステナイト体積率測定、ポイントカウンティングによるフェライト体積率測定、後方電子散乱による結晶方位測定、3 次元アトムプローブおよび電子線プローブマイクロアナライザによるフェライト/オーステナイト界面濃度測定、引張試験による強度測定によりそれぞれ評価した。

4. 研究成果

(1) Fe-xMn-0.3N 材(x = 0, 1, 2 mass%)のフェライト変態

0Mn 材, 1Mn 材, 2Mn 材を α + γ 二相域にてそれぞれ恒温保持したところ、いずれの試料でも γ 粒界から AF が析出し、Base 材のみ二次の WF も析出した。初析 α の成長は Mn 添加とともに著しく遅延した。 α の成長とともに α / γ 界面で N の分配、 γ 中に N の濃化が生じたが、界面における N 組成は平衡組成を下回り、局所平衡からのずれが見られた。Base 材ではエネルギー散逸が時間と共に減少しており、散逸は界面摩擦とひずみによる散逸で説明可能であった。Fig.1 に界面摩擦の散逸の界面移動速度依存性から求めた α / γ 界面の易動度を赤三角で示す。窒素鋼における界面易動度は炭素鋼における値 (図中黒丸) と [2] ほぼ一致した。一方、1Mn 材では Base 材より大きなエネルギー散逸が生じ、界面 N 組成が PLE/NPLE 遷移組成に漸近したのに対応してエネ

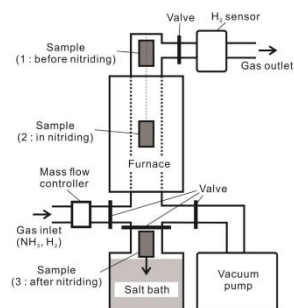


Fig. 1 Schematics of nitriding

ルギー散逸も横ばいに推移した。1Mn材におけるエネルギー散逸をMnの偏析・分配の非定常状態におけるモデル計算と比較検討したところ、Fig. 2に示すように実験的に得られた散逸の値(黒丸)はBase材で見られた界面摩擦およびひずみによる散逸は変態初期で消失しており、その大部分はMnの分配(NPLEスパイクの形成)やSDEによって生じていることが明らかになった。また、3DAP測定ではこれらの散逸をもたらすMnの界面偏析とNPLEスパイクが確認された。

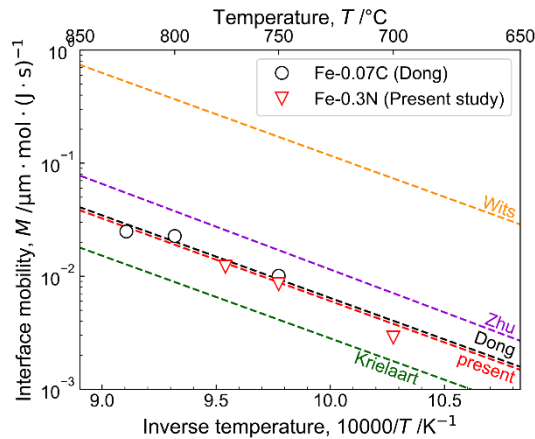


Fig. 2 Interface mobility determined from energy dissipation in Fe-0.3N alloys and Fe-0.07C alloys[2].

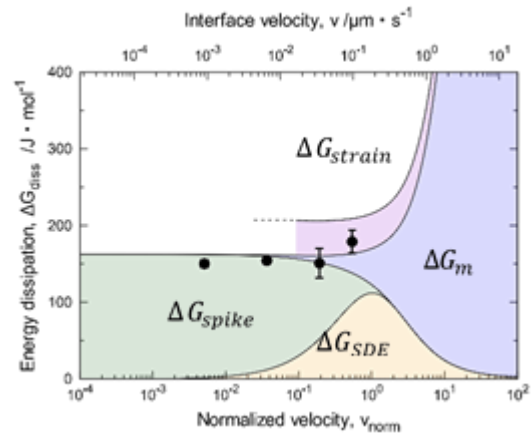


Fig. 3 Experimentally quantified energy dissipation (black symbols) and calculated contribution of physical and chemical factors.

(2) Fe-xMn-0.3N材(x = 0, 1, 2 mass%)およびFe-2Mn-1Cr-0.3N材のベイナイト変態と機械特性

Fig.4にBase材および1Mn材の組織観察結果を示す。(a)の5s保持では、 γ 粒界から生成したBFが粒の全面を覆っており、(b)の3600s保持ではBF間の未変態 γ が分断されており、 γ の生成が生じた。一方Mn材では、(c)の5s保持では γ 粒界からBFが生成しているが、 γ 粒の大部分はマルテンサイトで覆われており、Mn添加によりベイナイト変態が遅延した。長時間保持によりMAの厚さが減少していき、(d)の3600s保持では、MAの一部が途切れていた。2Mn材では1Mn材と類似した微細組織変化であった。残留 γ 体積率は1Mn-60s保持で14.8%、2Mn-3600s保持で16.8%となりBase材に比べ増加しており、また、 γ の析出は確認されなかった。2Mn1Cr材の500°C保持ではベイナイト変態が大きく遅延し、600s保持以降でB1型のCrNが析出し、Mn材とCr材とは異なる挙動を示した。変態駆動力増加のために、400°Cでの等温保持を2Mn材と2Mn1Cr材にて行った。ともにBFと残留 γ が形成したが、2Mn材では10s保持以降に γ が形成し、2Mn1Cr材においては3600s保持でも γ が生成しなかった。これはCr添加によりA γ 線が高窒素側へとシフトし、 γ 析出が抑制されたためである。Fig.5には各合金の公称応力-公称ひずみ曲線を示す。Base材では保持時間の増加に伴って降伏応力が低下し、全伸びが向上した。また、残留 γ を8.5%含む60s保持では残留 γ を含まない3600s保持に比べTRIP効果により引張強度が増加した。1Mn材では強度は低下しているが、保持時間に対してはBase材と同様の傾向を示した。2Mn1Cr材では降伏応力はBase-5s保持と同等の値を示したが、残留 γ 体積率が大きいため加工硬化量が増加した。しかし、マルテンサイトを多く含むため脆性的な破断をした。

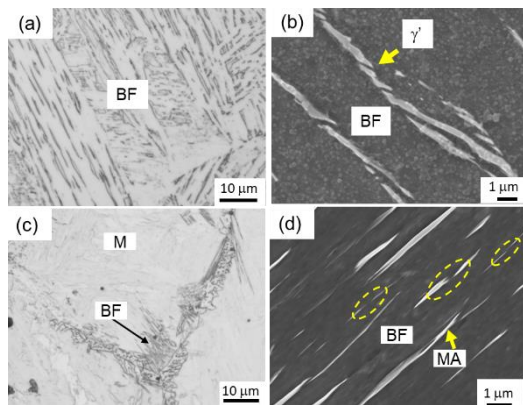


Fig.4 OM(a)(c) and SEM(b)(d) images of (a)(b) Fe-0.3N alloy and (c)(d) 1Mn alloy transformed at 500 °C for (a)(c)5 s, (b)(d) 3600 s

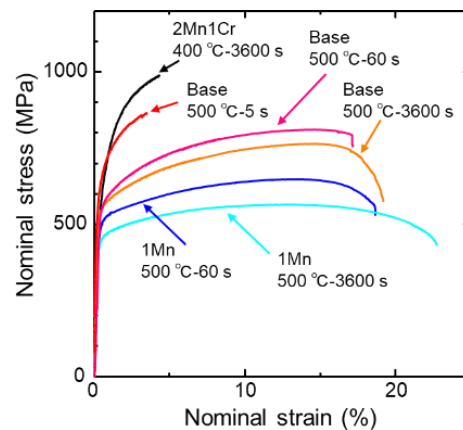


Fig.5 Nominal stress-strain curves of bainitic transformed alloys.

(3) まとめ

本研究では、Fe-0.3N-xMn (x=0, 1, 2) 合金の正変態において生じるフェライトに対し、形態、結晶学、成長速度および溶質分配の観点から調査し、窒素鋼のフェライト・ベイナイト変態に及ぼす Mn および Cr 添加の影響および機械特性について調査し、以下の知見を得た。

- ① Fe-0.3N 材では高温域では AF が生じ、700°C以下では二次の WF も多く見られたが、1Mn 材や 2Mn 材では α のほとんどが AF であった。また、いずれの試料も 500°Cで BF が支配的な組織であった。さらに、 α の成長は Mn 添加量の増加に伴い遅延した。一方、2Mn1Cr 材の 500 °C保持ではベイナイト変態がわずかに起こったが、600 s 保持以降で(Cr, Mn)N の析出を伴う塊状 α が形成し、3600 s 保持では粒全面が塊状 α で覆われた。これは 500 °Cではベイナイト変態が大きく遅延され、CrN の析出が優先的に生じたためである。
- ② Fe-0.3N 材の α/γ 界面における N の分配には、エネルギー散逸に対応した平衡組成からのずれが生じた。高温域のフェライト変態にて生じる AF の non K-S 界面で生じたエネルギー散逸は、界面摩擦による散逸 ΔG_m や α/γ 間の体積差で生じたひずみによる散逸 ΔG_{strain} といった物理的作用で生じる散逸により説明できた。その際、界面易動度 M に Fe-C 合金と Fe-N 合金で差異は無かった。
- ③ 1Mn 材の AF では、 α/γ 界面における N 組成がパラ平衡組成から大きくずれ、PLE/NPLE 遷移組成に漸近した。また α/γ 界面では Mn の偏析・分配による濃化が認められた。Mn の偏析・分配挙動を既存の定常モデルにより計算すると、実験的に得られた Mn 濃化量とエネルギー散逸をよく再現できた。Mn 添加材におけるエネルギー散逸は、物理的作用で生じる ΔG_m や ΔG_{strain} の寄与に加え、SDE による散逸 ΔG_{SDE} や Mn の分配による散逸 ΔG_{spike} など化学的作用で生じる散逸も寄与した。それらの割合は変態時間及び界面移動速度により変化し、界面移動速度が速い変態初期には ΔG_m や ΔG_{strain} が大きく寄与したが、界面移動速度が低下し、Mn の偏析が生じる速度では ΔG_{SDE} の寄与が大きくなり、界面移動速度がさらに遅い変態後期ではこれらの散逸が全て減少し、代わりに ΔG_{spike} の寄与が増加することで界面での局所平衡状態は NPLE に近づいた。
- ④ ベイナイト変態材のエネルギー散逸量と界面移動速度の測定を行った結果、Fe-0.3N 材、1Mn 材ともに 10 s 保持までは物理的作用による散逸で説明が可能であり、Mn 添加の影響は確認されなかった。これは 1Mn-10 s 保持ではパラ平衡で変態が進行したため、MA/BF 界面における局所的な Mn 分配が生じず、SDE とスパイク形成に伴うエネルギー散逸が無かったためである。一方、MA/BF 界面における Mn の分配が確認された 1Mn-60 s 保持材では他の測定結果とずれが生じており、Mn による SDE の影響があることが示唆された。
- ⑤ ベイナイト変態させた Fe-0.3N 材および 1Mn 材の機械特性は、残留 γ 体積率の増加により均一伸びおよび加工硬化量の増加が起ることが確認され、ベイナイト変態を用いた Fe-N 鋼において TRIP 効果が起ることが確認された。また、Fe-0.3N 材に比べ 1Mn 材では降伏応力と引張強度の低下が確認されたが全伸びが向上し、強度-延性バランスは同程度であった。2Mn1Cr 材ではマルテンサイトの体積率が大きいため、降伏応力が大きくなり破断強度が最も高くなったが脆性的な破壊が起り伸びは向上しなかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Sato Mitsutaka, Murata Takamasa, Shimaya Shota, Miyamoto Goro, Furuhashi Tadashi	4. 巻 61
2. 論文標題 Ferrite Transformation from Fe-0.3N Austenite	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 343 ~ 349
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-166	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 佐藤 充孝、宮本 吾郎、古原 忠	4. 巻 61
2. 論文標題 Fe-N合金のフェライト・ベイナイト変態における現状の理解	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 熱処理	6. 最初と最後の頁 82-86
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Sato Mitsutaka, Murata Takamasa, Shimaya Shota, Miyamoto Goro, Furuhashi Tadashi	4. 巻 61
2. 論文標題 Ferrite Transformation from Fe-0.3N Austenite	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 343 ~ 349
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-166	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 Young Shao-Wen, Sato Mitsutaka, Yamamitsu Kazuhiro, Shimada Yusuke, Zhang Yongjie, Miyamoto Goro, Furuhashi Tadashi	4. 巻 206
2. 論文標題 Effect of Alloying Elements on the High-Temperature Tempering of Fe-0.3N Martensite	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 116612 ~ 116612
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2020.116612	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 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Mitsutaka Sato, Goro Miyamoto, Tadashi Furuhashi
2. 発表標題 Effect of Alloying Element on Phase Transformation in Fe-0.3N Alloy
3. 学会等名 ASIA STEEL 2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤充孝 菊地一茂 宮本吾郎 古原忠
2. 発表標題 窒素含有TRIP鋼の引張り特性におよぼす残留オーステナイトの影響
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第180回秋季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤充孝 宮本吾郎 古原忠
2. 発表標題 Fe-0.3Nオーステナイトのフェライト変態挙動と合金元素添加の影響
3. 学会等名 日本熱処理技術協会 第90回秋季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤充孝 原一貴 宮本吾郎 古原忠
2. 発表標題 Fe-Mn-N 合金のベイナイト変態挙動と引張特性におよぼすCr 添加の影響
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第181回春季講演大会
4. 発表年 2020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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------