

令和 5 年 6 月 2 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18803

研究課題名（和文）クラスタ強化鋼創製を目指した侵入型／置換型溶質クラスタによる強化機構解明

研究課題名（英文）Elucidation of strengthening mechanisms by interstitial-substitutional atom cluster towards development of cluster-strengthened steel

研究代表者

宮本 吾郎（Miyamoto, Goro）

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：60451621

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：鉄鋼材料中で侵入型元素と置換型元素が局所的に濃化した溶質クラスタによる強化機構の解明を目的とし、窒化と水素焼鈍処理したFe-Ti合金の引張特性と微細組織を調査した。その結果、650℃以下の窒化材では一原子層のクラスタが支配的に生成し、高温ほどサイズが大きく、密度が高くなることが分かった。一方、窒化温度が700℃に上昇すると複数原子層厚さのTiNが生成し、密度は低下する。得られたクラスタ・TiN分布からすべり面上の粒子間隔を評価して強化量を整理したところ、粒子抵抗力はOrowanモデルの予測を大きく下回ることから、Ti-Nクラスタはカッティング機構によって強化に寄与するものと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鉄鋼をはじめとする構造材料を高強度化することにより、自動車などの輸送機器に使われる材料を減らすことができるため、軽量化による燃費向上が実現できる。鉄鋼材料中にナノサイズの添加元素の濃化領域（クラスタ）が形成されると、強度が著しく向上するがその機構は不明であった。本研究では、先端組織解析技術を駆使してクラスタが強度に及ぼす影響を調査し、変形を担う転位が高密度に生成するクラスタを切断しながら運動することで、転位運動が阻害されることが高強度化機構であることを明らかにしたものである。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to elucidate the strengthening mechanism by solute clusters consisting of interstitial and substitutional elements in steel. Tensile properties and microstructures of nitrided and hydrogen annealed Fe-Ti alloys were investigated. The results showed that monoatomic layered clusters were dominant in the specimen nitrided at below 650 °C and they become larger in size and higher in number density at higher temperatures. On the other hand, when the nitriding temperature increases to 700 °C, multi-atomic layer-thickness TiN is formed and the number density decreases. The amount of strengthening follows the interparticle spacing on the slip plane evaluated from the cluster-TiN distribution. The particle resistance force was much lower than predicted by the Orowan model, suggesting that the Ti-N clusters contribute to strengthening by a cutting mechanism.

研究分野：金属材料組織学

キーワード：鉄鋼材料 表面硬化 析出強化 強化機構

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

結晶構造変化を伴わず溶質元素が局所的に濃化した溶質クラスタは、Al や Mg 合金の主要な強化法であるが、相変態による組織制御が主な強化法である鉄合金でのクラスタ活用は皆無である。最近、研究代表者は Ti や V を少量添加した鉄合金の表面から侵入型溶質元素 (i) である窒素 (N) を吸収させると、単原子層の Ti-N クラスタや V-N クラスタが表面近傍で生成して、極めて大きな硬化が得られることを見出した [ref 1]。この硬度上昇量は、鉄合金における置換型溶質 (s) クラスタによる硬度上昇に比べて著しく大きい。 i - s クラスタの特異な強化能は、侵入型元素に由来する強い原子間力結合力や大きなひずみ場によって引き起こされると予想されるが、 i - s クラスタの強化量の支配因子や強化機構については調査が無く不明である。

2. 研究の目的

本研究では、 i - s クラスタの極めて大きな強化能の起源を解明しクラスタ強化鋼創製の道筋をつけるため、(1) 強化量の i - s クラスタ量およびサイズ依存性を明らかにし、(2) i - s クラスタの強化機構を解明することを目的とする。強化量が小さいと考えられてきた溶質クラスタは鉄合金では積極的に活用されてこなかったが、クラスタ分布と強化量の関係ならびに i - s クラスタの強化機構を明らかにすることで、析出強化理論の深化に加えて、微量かつユビキタな N により発現することから省資源材料としても大きな波及効果が期待される i - s クラスタ強化の指導原理を確立する。

3. 研究の方法

窒化により Ti-N クラスタが生成することが知られている Ti を添加した Fe-Ti 二元合金の薄板試料を 450-550 において $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 雰囲気中で長時間保持して、試料内部まで N を拡散させクラスタを均一に分散させたバルク試料を作成する。窒化後に、窒化温度より十分低温の H_2 中で焼鈍することでクラスタ分布を変えずに強度に影響を及ぼし得る固溶 N を除去する。

この窒化 + 脱窒処理した薄板から引張試験片を切り出し、引張試験によりクラスタによる強化量を評価する。次に、高分解能電子顕微鏡および三次元アトムプローブを用いてクラスタサイズと数密度を定量評価する。

4. 研究成果

Fe-0.1at%Ti 合金を 550 から 700 でガス窒化した後、水素焼鈍したところ、窒素濃度はいずれもほぼ 0.1at% であり、Ti と N が 1:1 で結合し、固溶窒素が存在しない試料を得た。これらの試料の引張強度を窒化温度に対して示す。650 以下の窒化では、窒化温度が上昇するほど引張強度が上昇するのに対して、700 になると軟化が生じることが分かる。図 2 に各試料の STEM-ABF 像ならびに 3 次元アトムプローブ測定により得られた Ti-N クラスタ、TiN 析出組織を示す。すべての試料で $\{001\}_\alpha$ に沿って円盤状の析出物が形成されている。窒化温度が低い場合、ほとんどの析出物は厚さが 3 原子層以下の Ti-N クラスタである (図 2 (a))。一方、窒化温度が高くなると、析出物は粗くなり、TiN の割合が増加する (図 2 (b) (c))。

次に析出物の大きさと体積率から、すべり面上の平均粒子間間隔 (L) を評価した (図 3 (a))。L は窒化温度が 550 から 650 に上昇するとまず減少し、その後 700 で増加した。図 3 (b) に示す析出強化量は L の変化と良く対応する。次に、析出物と転位の相互作用力 (F) を評価し、析出物の平均厚さに対してプロットしたのが図 3 (c) である。F は Orowan メカニズムで予測される値よりもはるかに小さく、析出物の厚みが増すにつれて大きくなることがわかった。このことは、Ti-N クラスタや TiN 析出物が切断機構により強化に寄与していることを意味している。

参考文献

- [1] G.Miyamoto, Y.Tomio, H.Aota, K.Ohishi, K.Hono, T.Furuhara, Mater. Sci. Tech., 27(2011), 742.
- [2] T. Gladman, Physical metallurgy of microalloyed steels, , Maney publ., 2002

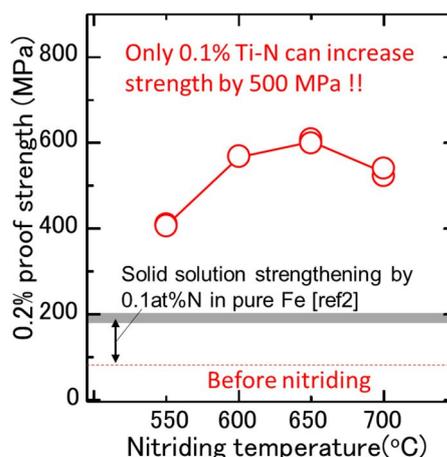


図 1 種々の温度で窒化後、水素焼鈍した Fe-0.1Ti 合金の引張強度

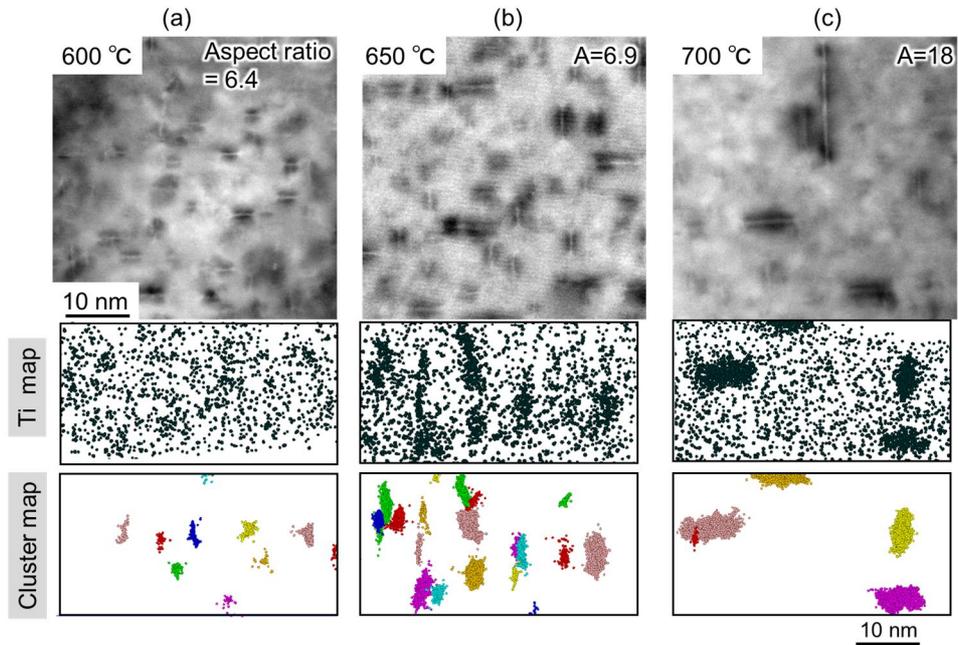


図 2 (a), (b), (c) 600 , 650 , 700 で窒化後に水素焼鈍した試料の STEM-ABF 像 と 三次元アトムプローブ測定により得られた Ti とクラスターマップ

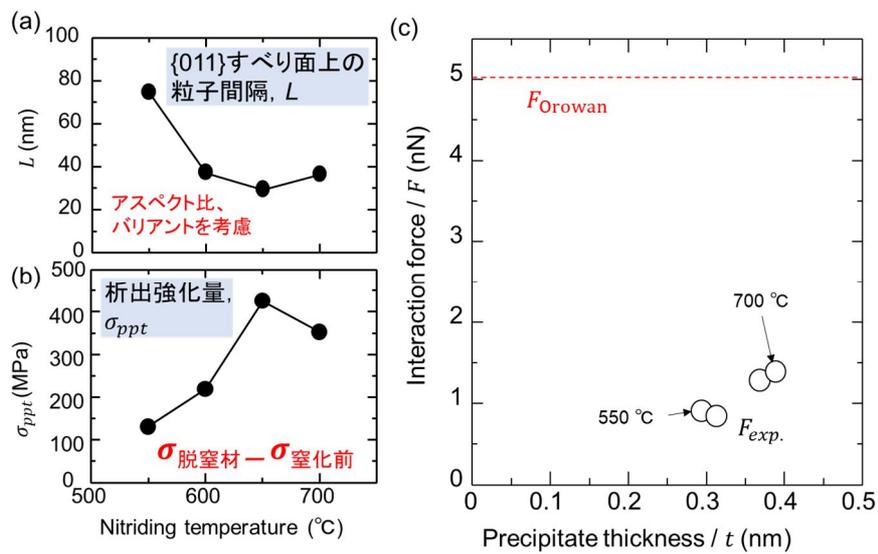


図 3 (a)析出物密度とサイズ, アスペクト比から評価した(a)すべり面上の粒子間隔, (b)析出強化量, (c)個々の粒子の転位に対する抵抗力

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

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 Dong Haokai, Zhang Yongjie, Miyamoto Goro, Inomoto Masahiro, Chen Hao, Yang Zhigang, Furuhashi Tadashi	4. 巻 215
2. 論文標題 Unraveling the effects of Nb interface segregation on ferrite transformation kinetics in low carbon steels	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 117081 ~ 117081
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2021.117081	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 Miyamoto Goro, Tateyama Yasuhiro, Uesugi Tokuteru, Hayasaka Yuichiro, Furuhashi Tadashi	4. 巻 203
2. 論文標題 Solute cluster-induced precipitation and resultant surface hardening during nitriding of Fe-Al-V alloys	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 114121 ~ 114121
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2021.114121	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 Sun Fei, Miyamoto Goro, Liu Yikun, Hayasaka Yuichiro, Furuhashi Tadashi	4. 巻 223
2. 論文標題 Phase separation with ordering in aged Fe-Ni-Mn medium entropy alloy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 117487 ~ 117487
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2021.117487	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 Zhang Yongjie, Miyamoto Goro, Furuhashi Tadashi	4. 巻 212
2. 論文標題 Enhanced hardening by multiple microalloying in low carbon ferritic steels with interphase precipitation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 114558 ~ 114558
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2022.114558	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 Xie Yulin, Miyamoto Goro, Furuhashi Tadashi	4. 巻 213
2. 論文標題 Nanosized Cr-N clustering in expanded austenite layer of low temperature plasma-nitrided Fe-35Ni-10Cr alloy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 114637 ~ 114637
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2022.114637	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 Qadri S. A. R., Sasidhar K. N., Jagle E. A., Miyamoto G., Meka S. R.	4. 巻 53
2. 論文標題 Nitrogen-Induced Phase Separation in Equiatomic FeNiCo Medium Entropy Alloy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Metallurgical and Materials Transactions A	6. 最初と最後の頁 3216 ~ 3223
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11661-022-06746-7	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 Zhang Yong-Jie, Young Shao-Wen, Rice Katherine P, Sato Mitsutaka, Miyamoto Goro, Furuhashi Tadashi, Ohkubo Tadakatsu, Hono Kazuhiro	4. 巻 29
2. 論文標題 Comparison of Solute Nanoclusters in Fe?Cr?N Tempered Martensite Observed by Different Atom Probe Instruments	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Microscopy and Microanalysis	6. 最初と最後の頁 86 ~ 93
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/micmic/ozac004	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 Xie Yulin, Miyamoto Goro, Furuhashi Tadashi	4. 巻 253
2. 論文標題 High-throughput investigation of Cr-N cluster formation in Fe-35Ni-Cr system during low-temperature nitriding	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 118921 ~ 118921
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2023.118921	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14件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 謝 玉麟, 宮本吾郎, 古原忠
2. 発表標題 Fe-Ni-V合金の低温窒化における拡張オーステナイト生成
3. 学会等名 日本熱処理技術協会 春季講演大会オンライン
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Xie, G. Miyamoto, T. Furuhashi
2. 発表標題 "Precipitation and surface hardening during low temperature nitriding of Fe-35Ni-X MEA"
3. 学会等名 第140回金属材料研究所講演会 オンライン開催
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮本吾郎, 板坂京香, 早坂祐一郎, 古原忠
2. 発表標題 Ti-NクラスターおよびナノTiNによる強化の解析
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第182回秋季講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 謝玉麟、宮本吾郎、古原忠
2. 発表標題 低温窒化したFe-35Ni-X MEA 合金の不均一ナノ構造解析
3. 学会等名 日本金属学会 第169回秋期講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 張咏杰, 趙超, 佐藤充孝, 宮本吾郎, 古原忠
2. 発表標題 V, Nb, Tiの微量添加による低炭素マルテンサイト鋼の焼戻し軟化抵抗
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第182回秋季講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 謝 玉麟、宮本 吾郎、古原 忠
2. 発表標題 Fe-35Ni-X MEA合金におけるナノ構造解析
3. 学会等名 日本金属学会東北支部 オンライン
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 謝玉麟、宮本吾郎、古原忠
2. 発表標題 Fe-35Ni-10(V, Mo)合金の低温窒化における変調構造発達
3. 学会等名 日本金属学会 第170回春期講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Goro Miyamoto, Tadashi Furuahara,
2. 発表標題 Nano-precipitation and resultant surface hardening by nitriding of ferrous alloys
3. 学会等名 MS&T21: Materials Science & Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Goro Miyamoto, Tadashi Furuahara
2. 発表標題 Solute clustering and resultant surface hardening by nitriding of ferrous alloys
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (MRM2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Xie, G. Miyamoto, T. Furuahara
2. 発表標題 Low temperature nitriding behavior of Fe-35Ni-X (X=Al, Mo, Cr, X) medium entropy alloy
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (MRM2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮本吾郎、謝玉麟、古原忠
2. 発表標題 Fe-Ni-X-N(X:Cr, V, Mo, Al)高濃度侵入型合金における規則化と溶質クラスタリング
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期第171回講演大会S1.ハイエントロピー合金の材料科学(VIII) (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 謝玉麟、宮本吾郎、古原忠
2. 発表標題 低温窒化したFe-35Ni-X MEA合金におけるスピノーダル分解の熱力学的解析
3. 学会等名 日本金属学会 第172回春期講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yongjie Zhang, Goro Miyamoto, Tadashi Furuhashi
2. 発表標題 Interphase Precipitation of Nano-sized Alloy Carbide in V-Nb and V-Ti Multiple Microalloyed Low-carbon Steels
3. 学会等名 8th International Conference on Solid->Solid Phase Transformation in Inorganic Materials (PTM2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yulin Xie, Goro Miyamoto, Tadashi Furuhashi
2. 発表標題 Surface hardening and nano-sized clustering during low temperature nitriding of Fe-35Ni-X (X=Cr, V, Mo, Al) alloys
3. 学会等名 7th International Conference on Advanced Steels (ICAS 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022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
---------	---------