

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24246102

研究課題名(和文)液相粒子分散組織の結晶粒成長とそのピン止め効果

研究課題名(英文) Grain growth and pinning effect of microstructure dispersed by liquid particles

研究代表者

石田 清仁 (Ishida, Kiyohito)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・名誉教授

研究者番号：20151368

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,000,000円

研究成果の概要(和文)：液相を分散させた多相組織の結晶粒成長について実験と解析を行い、次の結果を得た。(1) Fe-Bi、Zn-Bi、Al-Bi系では粒界近傍に無析出ゾーン(PFZ)を形成し、母相内では微細な液相粒子が、又粒界上には粗大液相粒子が形成され、粒成長が著しく抑制される。(2) Fe-Mn-Al基合金におけるフェライト()、オーステナイト()及び + 組織の粒成長に及ぼす液相Biの影響を調査した結果、母相が の場合PFZの形成と粒界上の粗大Bi粒子が形成される。一方、母相が 相の場合は粒内の微細分散は確認されず、粒界上に粗大粒子が存在する。 + 組織の場合は、 相と 相の量比によって組織形態が異なる。

研究成果の概要(英文)：Effect of liquid particles on grain growth in multi-phase structure was investigated. The following results were obtained.

(1) The grain growth of monotectic-type Fe-Bi, Zn-Bi and Al-Bi alloys was retarded by the dispersion of liquid particles with the formation of precipitation-free zones (PFZs) and large Bi particles located on the grain boundaries. (2) The grain growth characteristics of the liquid Bi particles dispersion structure of the two-phase (ferrite () + liquid or austenite () + liquid) and the triple-phase (+ liquid) in Fe-Mn-Al-Bi alloys show that when the matrix in the two- or triple-phase structures was the phase, the fine Bi particles were dispersed within the grain together with the formation of PFZs, while the matrix in the two- or triple-phase structures was the phase, most of the Bi particles were basically located on the grain boundaries.

研究分野：材料工学

キーワード：粒成長 液相ピン止め Zener効果 2相鋼 低融点酸化物 偏晶合金

1. 研究開始当初の背景

材料の特性はマイクロ組織に大きく依存する事が多いが、その中でも結晶粒微細化は極めて重要な組織制御法の一つである。結晶粒微細化は加工熱処理法、再結晶法、急冷法など種々の方法があるが、よく用いられるのは第2相を分散させる事によるピン止め効果を利用する手法である。分散相としての第2相は一般には固相であり、炭化物、窒化物、酸化物を始め、どんな種類の分散相でもピン止め効果により粒成長は抑制されると考えられている。一方、固相マトリックス中に液相が存在する場合、一般には粒界エネルギーを低下させようと液相が粒界を覆う場合が多く粒界脆化の原因となり、例えば鉄鋼中のCuによる赤熱脆性が知られている。この様に固相中に液相が存在すると問題を生じるケースが多いが、近年少量のBiを添加したAl合金は200%もの高速超塑性現象を示す事が報告されている。(J. Koike et al, *Phil. Mag.*, A78 (1998) 599.) Al-Bi系は液相中で2相分離を生じるので、粒界との濡れ性が悪く、球状で存在するので脆化せずに超塑性などの特異現象を引き起こす。申請者らは、液相2相分離曲線の中央付近の組成では外側と内部の組織が異なる卵型の2重組織が、また両端の境界線近傍の組成では第2相が細かく分散した組織を呈する事を明らかにした。(C. P. Wang, K. Ishida et al., *Science*, 297 (2002) 990.) この様な液相が分散相として存在する場合の粒成長についての研究は極めて少ない。申請者らは、Al-Bi系の粒成長を観察した結果、**粒成長が著しく抑制される事を見出した。**(R. Kainuma, I. Ohnuma, and K. Ishida, *Mater. Trans.*, 44 (2003) 1768.) 同様の現象がFe-Bi合金においても観察され、液相Bi粒子のピン止め効果によって粒成長が著しく抑制される事、さらに無析出帯PFZ (Precipitation Free Zone) の形成も確認した。(T. Hagiwara, K. Ishida et al., *ISIJ Intl.*, 48 (2008) 1001.)

また本研究グループはこれまで2相混合組織について熱力学解析を行い、主相と副相間の粒径の相関関係を明らかにしてきた。(I. Ohnuma, K. Ishida et al., *Phil. Mag.*, A, 79 (1999) 1131.) 本研究ではこの2相混合組織にさらに液相粒子を分散した組織について

定量的解析を行う。さらにこれまでのPhase field法によるシミュレーション(S. Farjami, K. Ishida et al., *Scripta Mater.*, 56 (2007) 433.)をより発展させ、PFZなどの特徴的組織の形成について検討する。

2. 研究の目的

液相を利用したピン止め効果は結晶粒微細化法として有用であると考えられるが、それに関する研究は極めて少ない。そこで、本研究は単相組織や2相混合組織に液相が存在する場合の粒成長について実験並びにPhase fieldシミュレーションを行い、液相ピン止め効果の機構を明らかにするとともにその微細化法の確立を目指すものである。

3. 研究の方法

本研究は液相粒子分散組織の結晶粒成長とそのピン止め効果を明らかにするために、(i) 偏晶系液相分散合金の粒成長の実験、(ii) 鉄鋼のフェライト/オーステナイト2相混合組織の結晶粒成長に及ぼす液相粒子の影響 (iii) 液相粒子のピン止め効果と結晶粒成長の速度論的解析、さらに(iv) Phase field法による組織シミュレーションを行う。

液相粒子分散合金の粒成長の実験: 液相を分散させた2相及び3相組織の結晶粒成長挙動を実験的に調査するが、対象としてはFe-InやZn-Bi合金など低融点金属を含む合金とMn-Si-AlやMn-Si-Ca系低融点介在物を分散させた鋼、さらにFe-Mn-Al基フェライト(α)、オーステナイト(γ)及び $\alpha+\gamma$ 2相鋼にBi液体粒子を分散させた鋼について粒成長のデータを採取する。

液相粒子分散組織の結晶粒成長の速度論的解析: 液相粒子のピン止め力の評価など定量的な解析を行い、ピン止め効果を明らかにする。また、液相分散組織の結晶粒成長の時間による変化の実験データに基づき、速度論的な解析を行う。

組織形成シミュレーション: Phase-field法を主体とした粒成長と組織形成シミュレーションを行うが、その時に必要な熱力学パラメータについては本研究グループがこれまでに構

築している熱力学データベースを利用する。液相分散粒子組織の結晶粒成長の実験とそのデータに基づいた粒成長機構の解明、更に Phase field 法によるシミュレーションを行う。

4. 研究成果

(1)偏晶型合金 Fe-Bi、Zn-Bi、Al-Bi、Al-Sn の粒成長

偏晶型合金の粒成長の実験を行い、次の結果を得た。

- ① あらかじめ冷間加工を施した Fe-Bi、Zn-Bi、Al-Bi 及び Al-Sn 合金を再結晶及び結晶粒成長させたところ、母相結晶粒内には微細な液相粒子が分散していた。また、粒界移動に伴い無析出物帯及び粒界上に粗大粒子が形成されていた。
- ② あらかじめ冷間加工を施した Fe-In、Al-In、Al-Pb 合金を再結晶及び結晶粒成長させたところ、母相粒内には液相粒子が存在していなかった。大部分の粒子は粒界上特に 3 重点上に存在していた。さらにこれらの合金の粒成長に関して速度論的解析を行い、次の事が分かった。
- ③ 粒内に微細に分散した液相粒子はマトリックス中の溶質元素の体拡散により成長し、時間の 3 乗則により整理する事が出来る。
- ④ 結晶粒界上に存在する粒子の成長は組織形態及び体積分率により変化する。PFZ 形成型の場合、粒界上の粒子は粒界拡散に従い成長し、4 乗則により整理できる。
- ⑤ 3 重点凝集型の場合、体積分率が少ない時は界面拡散に従い成長するために 4 乗則に従い成長するが、体積分率が大きくなるにつれ液相中の拡散が支配的になり、3 乗則により整理できる。
- ⑥ 組織形態には違いがあるものの、いずれの組織形態の合金においても著しく結晶粒成長が抑制される事が判明した。
- ⑦ Zn-Bi 合金における結晶粒成長過程に関して、高温ステージを用いたその場観察を行った。粒界移動とともに液相 Bi 粒子が引き摺られながら移動していく様子や、移動する粒界上にて液相 Bi 粒子が著しく粗大化する様子が観察された。また、粒界の曲率とは反対方向へと粒界が移動

する様子が観察された。よって、粒界移動に伴い無析出物帯が形成されるような合金の場合、粒界移動の駆動力として Gibbs-Thomson 効果以外の力が作用していることが判明した。

(2)Fe-Mn-Al 基合金のフェライト(α)、オーステナイト(γ)および $\alpha+\gamma$ 組織の粒成長に及ぼす液相 Bi の影響

Fe-Mn-Al 基合金のフェライト(α)とオーステナイト(γ)および $\alpha+\gamma$ 組織の粒成長に及ぼす液相 Bi の影響を調べ、次の結果が得られた。

- ① 母相が α 相の場合、図 1(a)に示すように結晶粒界の移動に伴い、液相粒子が引き摺られ無析出物帯及び粒界に粗大液相粒子が形成され、また粒内の α 相に微細な液相 Bi が分散していた。
- ② 母相が γ 相の場合、図 1(b)に示すように母相粒内には液相粒子は殆ど分散しておらず、結晶粒界に粗大な粒子が多数存在していた。

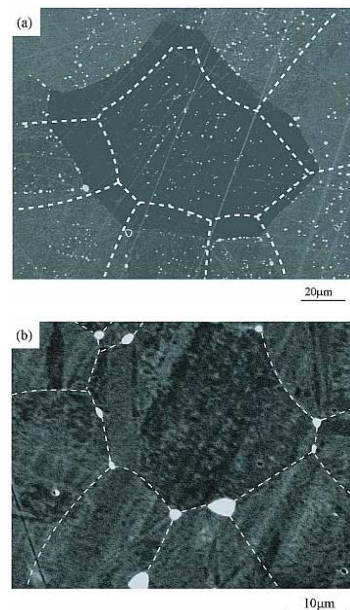


図 1 1173K で 7 日間熱処理を行った
(a) α +liq. (b) γ +liq. のマイクロ組織

- ③ α 相及び γ 相に液相 Bi を分散させた場合、組織形態の違いはあるものの、図 2 に示すように母相の結晶粒成長は著しく抑制された。
- ④ $\alpha+\gamma$ 組織の粒成長に及ぼす液相 Bi の影響を調べた結果、図 3 に示すように母相結晶粒径はさらに微細になる事が分かった。

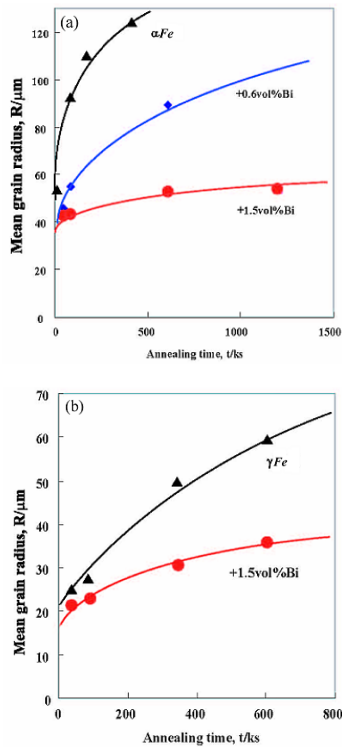


図 2 1173K で熱処理後の各相の粒径の時間変化 (a) α +liq. (b) γ +liq.

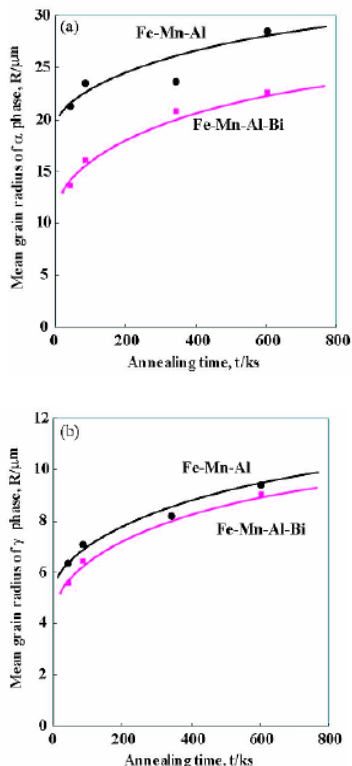


図 3 1173K で熱処理した α + γ +liq. の粒径の時間変化 (a) α 相の粒径 (b) γ 相の粒径

⑤ α + γ +液相 Bi の 3 相の組織形態は主相が α 相の場合と γ 相の場合とで異なる事が分

かった。即ち、 α 相が主相の場合、図 4(a) に示すように α 相内には微細な Bi 粒子が分散し、結晶粒界の移動に伴い無析出物帯が形成されるが、 γ 相内の粒内には Bi 粒子は存在しない。一方、 γ 相が主相の場合は図 4(b) に示すように、大部分の Bi 粒子は結晶粒界上に存在する。

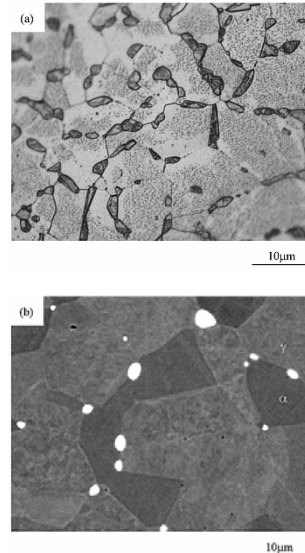


図 4 1173K で熱処理した α + γ +liq. のマイクロ組織 (a) α 相が主相 (b) γ 相が主相

⑥ 以上の α +liq.、 γ +liq.、 α + γ +liq. の組織を模式的に図 5 に示す。

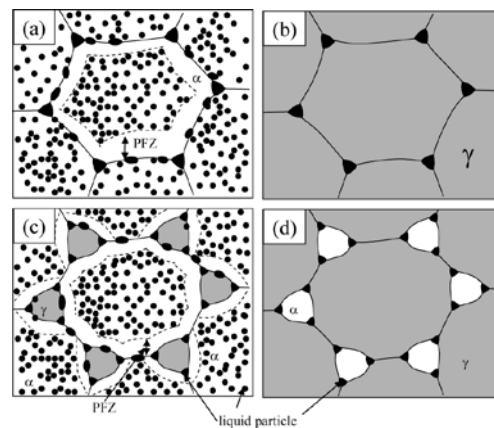


図 5 液相分散組織の模式図 (a) α +liq. (b) γ +liq. (c) α が主相の α + γ +liq. (d) γ 相が主相の α + γ +liq.

⑦ α +液相 Bi の 2 相組織の場合、液相 Bi 粒子の成長は Bi の体拡散に支配され、時間の 3 乗則に従う。また粒界上の粒子は母相と粒子間の界面を拡散路とするので、その成長速度は 4 乗則に従う。母相の結

晶粒成長も粒界上の粒子の成長に律速されるため、粒子と同様に4乗則に従う。

- ⑧ γ +液相 Bi の2相組織の場合、大部分の粒子は粒界上に存在し、母相と粒子の界面を拡散路とするため4乗則に従い、母相の結晶粒成長も粒子と同様に4乗則に従う。
- ⑨ α + γ +液相 Bi の3相組織の場合、粒界上の粒子は界面拡散により4乗則に従い、母相も同様に4乗則に従う。

(3)低融点介在物によるピン止め効果

Fe-0.07mass% C-0.05mass% Si-1.5mass% Mn 基合金に希土類元素 REM(Ce, La, Nd 合金)を0~100ppm 添加した鋼のオーステナイト結晶粒成長に及ぼす介在物の影響を調査し、次の結果を得た。

- ① 1450°C、10sec の熱サイクル試験後の γ 粒径は REM 添加量が 30ppm で極小となり、さらに REM 量が増加すると γ 径も粗大になる。
- ② 析出物の個数は REM 添加量を増加する程多くなり、30REM が最も γ 粒径が小さくなるという現象とは一致しない。
- ③ REM 添加により酸硫化物中の Mn 濃度が変化する。REM 添加なし材は MnO-MnS 共晶反応により 1250°C 付近以上では液相の酸硫化物が存在する。100ppm REM を添加したものは、熱サイクル中も安定して REM の酸硫化物が析出する。それに対して、REM を 30ppm 添加したものは、酸硫化物中に Mn を固溶し熱サイクル中で相分離を起こしやすくなる。
- ④ 30REM の REM、Mn の酸硫化物は相分離する事により、酸硫化物中の MnS 濃度が高くなったところから融点が下がって液相となる。液相となった酸硫化物は固体で存在するよりも大きなピンニング力を示し、それによって γ 粒成長を抑制していると考えられる。

(4) Phase-field 法による液相分散組織の結晶粒成長のシミュレーションと速度論的解析

Phase-field 法を用いた液相分散2相組織の結晶粒成長シミュレーションを行うとともに液相粒子を含む2相および3相組織の結晶粒径相関と速度論について熱力学的解析を行

い、次の結果を得た。

- ① Al-Bi 合金の熱力学データを用いてシミュレーションを行い、実験で得られた粒界移動に伴う液相粒子の引き摺り現象やそれに伴う無析出物帯の形成に類似した組織をシミュレートする事が出来た。
- ② Al-Pb 合金の結晶粒成長過程をシミュレートした結果、実験で確認されたように粒界3重点上に多くの液相 Pb 粒子が凝集していく様子がシミュレートされた。
- ③ 双結晶や円形上の結晶粒組織を用い、液相の分散状況を制御したシミュレーションを行った結果、結晶粒成長の駆動力が曲率に依存する Gibbs-Thomson 効果に加え、粒内に分散している液相粒子の界面エネルギーの寄与が存在する事が確認された。
- ④ α + γ +液相の3相組織における α 相、 γ 相および液相粒子の各相の相関関係について界面エネルギー極小の条件より導き出し、次の結果が得られた。

イ：主相の粒径 RM と体積分率 f_M の平方根の比は副相の粒径 RS とその体積分率 f_S の平方根の比と等しい。

ロ：主相の粒径 RM は粒子の粒径 r に比例し、その体積分率 f の平方根に反比例する。

ハ：副相の粒径 RS は主相の粒径と同様に粒径 r に比例し、その体積分率 f の平方根に反比例する。これらの3相組織の各相間の粒径の相関関係は本合金の他、Cu 合金等にも適用でき、汎用的な関係であると言える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4件)

- 1. T. Yamashita, J. Shimmizu, K. Oki, M. Nagoshi, K. Oikawa and K. Ishida, "Grain Refinement of Heat Affected Zone in High Heat Input welding by Liquid Phase Pinning of Oxy-Sulfide", ISIJ International, (2015) 印刷中. [査読有]

2. 山下孝子、嶋村純二、大井健次、名越正泰、及川勝成、石田清仁、“酸硫化物の液相ピン止め効果による大入熱溶接熱影響部の組織微細化”鉄と鋼、100 (2014) 397-405,
<http://doi.org/10.2355/tetsutohagane.100.397> [査読有].
3. T. Hagiwara, T. Saegusa, T. Omori, R. Kainuma and K. Ishida, “Grain growth of dual-phase structure dispersed by liquid particles in the Fe-Mn-Al-Bi alloys”, Proceedings of 2nd HMnS, High Manganese Steel 2014 (2014) 77-80. [査読有]
4. 大沼郁雄、石田清仁、“状態図と合金設計の進歩と応用展開”、鉄と鋼、100 (2014) 1050-1061,
<http://doi.org/10.2355/tetsutohagane.100.1050> [査読有].

[学会発表] (計 2 件)

1. K. Ishida, “Grain growth of dual-phase structure dispersed by liquid particles in the Fe-Mn-Al-Bi alloys”, 2nd International Conference on High Manganese Steel (2014 年 9 月 1 日 : RWTH Aachen University, Aachen, Germany)
2. 山下孝子、嶋村純二、大井健次、名越正泰、及川勝成、石田清仁、“酸硫化物による溶接熱影響部組織微細化”、日本鉄鋼協会 2013 年 (第 165 回) 春期講演大会 (2013 年 3 月 29 日 : 東京電機大学 東京千住キャンパス)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石田 清仁 (ISHIDA, KIYOHITO)
東北大学・大学院工学研究科・名誉教授
研究者番号 : 20151368

(2) 研究分担者

貝沼 亮介 (KAINUMA, RYOSUKE)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号 : 20202004

大沼 郁雄 (OHNUMA, IKUO)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号 : 20250714

大森 俊洋 (OMORI, TOSHIHIRO)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号 : 60451530