

古原 忠

東北大学金属材料研究所・教授

軽元素戦略に基づく鉄鋼材料のマルチスケール設計原理の創出

§1. 研究実施体制

(1)「古原」グループ

- ① 研究代表者: 古原 忠 (東北大学金属材料研究所、教授)
- ② 研究項目 「クラスタリング制御による鉄鋼材料の高強度化」
 - ・ フェライト中のナノクラスター・析出物の構造の解明および力学特性の評価
 - ・ 窒化時のナノクラスタリング・析出のダイナミクス解明

(2)「大谷」グループ

- ① 主たる共同研究者: 大谷 博司 (九州工業大学工学研究院、教授)
- ② 研究項目 「固溶体中のクラスタリングおよび粒界偏析の熱力学的検討」
 - ・ クラスター展開による固溶体の自由エネルギーの評価
 - ・ 原子間相互作用を用いた三元系状態図の計算と相境界の実測
 - ・ 侵入型-置換型(i-s)原子クラスターの第一原理計算
 - ・ 粒界構造モデルの構築と偏析挙動の熱力学的検討

(3)「沼倉」グループ

- ① 主たる共同研究者: 沼倉 宏 (大阪府立大学工学研究科、教授)
- ② 研究項目 「炭素・窒素と合金元素の相互作用エネルギーの評価」
 - ・ 炭素・窒素の固溶度と短距離拡散に及ぼす合金元素の影響(実験)
 - ・ 電子論(密度汎関数理論)に基づく理論的評価

(4)「津崎」グループ

- ① 主たる共同研究者: 津崎 兼彰 (物質・材料研究機構元素戦略材料センター、センター長)
- ② 研究項目「元素トラッピングによる鉄鋼材料の高靱性化」

- ナノインデンテーション法による溶質原子クラスター・析出物と転位との相互作用の評価
- 粒界・界面での元素トラッピングによる高強度鋼の高靱性化

§2. 研究実施内容

本研究では、元素間相互作用および元素と格子欠陥の間の相互作用を、精緻な物性測定、最先端ナノ解析と第一原理等の計算材料科学の統合によって定量的に評価し、固溶／偏析・クラスター／析出の境界領域でのナノヘテロ構造と力学特性の関係の学理を解明するとともに、元素機能に基づいた可能な限りレアメタルフリーでの鉄鋼材料の高強度化、高延性・高靱性化の材料設計原理の確立を目指すものである。H24年度は、溶質原子として侵入型溶質元素(i)および置換型溶質元素(s)を含むFe-i-s3元系における熱力学および相互作用の検討を行うとともに、固溶元素／ナノ析出／クラスタリングによる高強度化における元素機能の系統的検討、元素トラッピングによる靱性変化の検討を行った。

(1) 固溶体中のクラスタリングおよび粒界偏析の熱力学的検討(大谷グループ)

平成24年度は、①クラスター展開による固溶体の自由エネルギーの評価、②原子間相互作用を用いた3元系状態図の計算と相境界の実測、③i-s原子クラスターの第一原理計算、④粒界構造モデルの構築と偏析挙動の熱力学的検討を行った。項目①では、H23年度に引き続きFe中の主要合金元素から構成される2元系各相の自由エネルギーを熱力学的解析と第一原理計算-クラスター展開法-クラスター変分法を適用して計算を行った。項目②においては、CALPHAD法を用いて熱力学的に解析することによって、2原子間の相互作用エネルギーを熱力学パラメータとして数値化するとともに、3元系状態図の解析に拡張した。項目③では、H23年度に実施した電子論的計算をさらに精密化し、i-s原子間の多体相互作用エネルギーを抽出する手法について検討した。項目④では、H23年度のFe-B系における粒界偏析の計算結果を踏まえ、粒界構造と偏析の関係について、特にアモルファス構造に存在する多面体構造と偏析元素の相互作用に注目しながら熱力学的考察を行った。項目①と③について、鉄鋼材料中の侵入型固溶元素の微視的な挙動について明らかにするための計算科学的な手法の開発、具体的には金属材料の固溶状態を記述することができるクラスター展開・変分法の計算コードを海外の研究者との共同で開発した。H23年度の時点で有効性の確認まで行っていた新規サブルーチンのアルゴリズムを拡張してより一般性を持たせたうえで、コードへの本格的な実装を行った。これにより侵入型元素をN、置換型元素をCrとしたとき、N-N、N-Cr、N-Fe、Cr-Fe間に働く相互作用の定量的な評価、さらにはFeサイトへのCr等の置換型元素の固溶に伴うN-N相互作用の変化を明らかにすることが可能になった。今後引き続いて、この新しい計算コードを用いた実践的な研究へと発展させていく。

(2) 炭素・窒素と合金元素の相互作用エネルギーの評価(沼倉グループ)

湿水素焼鈍装置および浸炭・窒化装置を用いて、H23年度のN-Mnに続いて、C-MnおよびN-Siの相互作用を平衡固溶度とスヌーク緩和の測定によって調べた。希薄Fe-X合金に気相法でできるだけ短時間で炭素または窒素を添加して、置換型溶質原子Xがランダムに分散した状態でC/N原子がパラ平衡で分布するような実験条件での検討を行った結果、C-Mn原子間の相互

作用はN-Mnと同様に引力的で、相互作用エネルギーは $-0.1\sim-0.2$ eVであることが明らかになった。なお、C-Crの相互作用は他の研究者の報告とは異なり著しく弱いことを示唆する実験結果がH23年度までに得られていたが、C-Moについても同様な不一致が見出された。その原因として、従来の研究報告の多くでは平衡化時間が長いために、置換型溶質原子とC原子が複数集まった溶質原子クラスタ(あるいは微細合金炭化物)が形成されているためと考えられる。現在検証実験を進め、その仮説を確かめつつある。N-SiにおいてはNの平衡固溶度がSi添加により明瞭に低下した。一方、スヌーク緩和実験では、Nの単位濃度あたりの緩和強度がSi添加によって著しく低下する。固溶度への影響からは、反発的相互作用が期待されるにもかかわらず、このような明瞭な影響が現れる原因はいまのところ不明である。今後、C/N-V, C/N-Cr, C/N-Mn, C/N-Siに関する研究結果を取りまとめる予定である。

また、H23年度に整備した研究室内の計算環境と東北大学金属材料研究所計算材料学センターの計算資源を利用して、鉄中に固溶した軽元素の物理化学的性質(溶解熱、局所的ひずみ、巨視的格子変形)と電子状態(状態密度、実空間内の電子密度分布、局所磁気モーメント)を計算・解析する方法を確立した。今後、単独の置換型溶質原子に関する計算を行い、固溶状態でのi-s相互作用の計算・解析に発展させる。

(3) クラスタリング制御による鉄鋼材料の高強度化(古原グループ)

マイクロアロイ元素(s = Ti, Nb, V)を添加した低合金鋼の試料作製後、H23年度のV添加材の実験に引き続いて、Nb, Ti添加鋼における炭化物析出による組織と硬度マップを作成した。その結果、同じ添加量で比較すると、VよりもTi, TiよりもNbの方が少量添加でより大きな強化(硬度上昇)を示すことが明らかとなった。またV添加鋼での相界面析出組織の3次元アトムプローブ(3DAP)観察による評価手法を確立するとともに、VC相界面析出による強化が、ユビキタな合金元素であるSi, N添加量の増加、比較的レアメタルになるMnの添加量の減少によって大きくなることを見出した。また、複合添加窒化鋼における硬化の促進が、複合合金窒化物の生成による析出組織の微細化によるものであること、特に弱窒化物形成元素が強窒化物形成元素の析出に誘起されることが微細複合窒化物析出の原因であることを初めて見出した。

今後、各種の合金添加による相界面析出組織の変化の3DAPを用いた定量的評価を行うとともに、析出組織が変形挙動におよぼす影響についても検討する。また窒化鋼におけるクラスタリング・析出と硬度特性との相関の評価を行う。さらに、沼倉グループで力学緩和測定を行ったi-s希薄合金に関して、元素クラスターの存在状態の3DAPを用いた評価を試みる予定である。

(4) 元素トラッピングによる鉄鋼材料の高靱性化(津崎グループ)

ナノインデンテーション研究については、H23年度の実用鋼板である極低炭素鋼板に引き続きFe-C二元系合金において、炭素量と変形挙動の関係について解析した。その結果、塑性変形の開始とそれに続く転位の増殖挙動に相当するポップイン現象について、100at.ppm以下の極微量な固溶炭素量においても、ポップインの臨界応力は炭素量の増加

に伴って単調に上昇することを明らかにした。また、Pトラッピングについては、規格値の倍の0.05%のPを含む高強度鋼であっても微細伸長粒組織とすることによって靱性値の低下が解消されることを見出した。Bトラッピングについては、炭素量を0.16mass%でB量を0から50ppmと系統的に変化させて適正B量を検討した結果、B量を8ppmから15ppmの範囲に制御することによってHAZ靱性(シャルピー吸収エネルギー)が4倍強になることを見出した。

今後は、再配列が進行した炭化物の影響、TiCなどを対象に炭化物の影響、P量を系統的に変化させた鋼でのデータ取得、CTOD試験によるHAZの破壊靱性値などを検討する。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報
1. Hiroshi Ohtani, “Thermodynamic study on grain-boundary segregation of boron in iron”, Proceedings of the 3rd International Symposium on Steel Science (ISSS 2012), The Iron and Steel Institute of Japan, pp. 99-108, 2012.
 2. NUMAKURA Hiroshi, “Interaction between interstitial and substitutional solute atoms in iron”, Proceedings of the 3rd International Symposium on Steel Science (ISSS 2012), The Iron and Steel Institute of Japan, pp. 19-28, 2012.
 3. SOUISSI Maaouia, CHEN Ying, NUMAKURA Hiroshi, “First-principles approach to the nature of light elements dissolved in α iron”, Proceedings of the 3rd International Symposium on Steel Science (ISSS 2012), The Iron and Steel Institute of Japan, pp. 147-150, 2012.
 4. Goro Miyamoto, Tadashi Furuhashi, “Formation of nano-sized cluster and nitride during nitriding of ferrous alloys”, proceeding of the 3rd international symposium on steel science, (ISSS 2012), The Iron and Steel Institute of Japan, pp. 51-57.
 5. Tadashi Furuhashi, Kenji Takahashi, Naoki Takayama, Goro Miyamoto, Taishi Fujishiro, Masanori Minagawa: “Effects of Mo and B addition on bainite transformation in low-carbon low-alloy steels”, Proceedings of the 3rd International Symposium on Steel Science (ISSS-2012), ISIJ, Tokyo, pp. 159-162.
 6. Goro Miyamoto, Kunio Shinbo, Tadashi Furuhashi, “Quantitative measurement of carbon content in Fe-C binary alloys by atom probe tomography”, Scripta Materialia, Vol. 67, No. 12, pp.999–1002, 2012 (DOI:10.1016/j.scriptamat.2012.09.007)

7. Goro Miyamoto, Ryota Hori, Behrang Poorganji , Tadashi Furuhashi, “Crystallographic analysis of proeutectoid ferrite / austenite interface and interphase precipitation of vanadium carbide in medium carbon steel”, Metallurgical Materials Transaction A, published online: 22 March 2013, (DOI: 10.1007/s11661-013-1702-2)
8. K. Sekido, T. Ohmura, T. Hara and K. Tsuzaki, “Effect of Dislocation Density on Initiation of Plastic Deformation on Fe-C Steels” Mater. Trans., **53** (5) (2012) 907-912. (DOI:10.2320/matertrans.M2011356)
9. Jafari, M., Kimura Y., Tsuzaki K., “Toughening by the addition of phosphorous to a high-strength steel with ultrafine elongated grain structure”, Philosophical Magazine Letters, 92 (12), 2012, pp.726-732.
(<http://dx.doi.org/10.1080/09500839.2012.750766>)
10. Meysam Jafari, Kaneaki Tsuzaki: “Transition in fracture mode from ductile to intergranular and cleavage in 0.05%P doped high strength steel”, Journal of Alloys and Compounds, 2012, in press,
(<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.03.031>)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数(国内 1 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)