

論文の内容の要旨

酸化物粒子分散鋼の組織形成機構と組織微細化に関する研究

氏名 鈴木 崇久

鉄鋼材料の微細組織は材料特性に大きく影響する因子であり、微細組織の形成機構の理解と制御が材料特性の向上には不可欠である。現代社会の基盤材料である鉄鋼材料には社会の発展と共に常に特性向上が求められてきたが、特に構造用鉄鋼材料においては近年の環境意識の高まりから消費量の減少や輸送機械の軽量化による燃費向上につながる鉄鋼材料の高強度化と建築物や輸送機械の安全性につながる高靱性化の二つの特性の両立が強く要求されている。鉄鋼材料には多くの強化機構が存在しているが、その中で組織微細化だけは強度と靱性の両立が可能な強化方法であり、鉄鋼材料の特徴である固相変態を活用した組織微細化技術が検討されてきた。現時点では加工熱処理プロセスによる組織微細化が実用化されており、またこのプロセスによる現行レベル以上の組織微細化・特性向上の研究も行なわれている。しかしこの方法による微細組織は熱的に不安定であり、構造物に適用するには溶接部での組織粗大化・特性劣化が問題となる。これに対し、鋼中に酸化物介在物粒子を分散させて変態時の不均一核生成サイトとして活用することで組織微細化を図る技術も存在する。この方法で得られる微細組織は熱的に安定であるため溶接部など高温にさらされる部分の組織微細化に活用されており、特に溶接部の靱性向上に大きく寄与している。しかしこの方法で活用されている酸化物は溶鋼の脱酸反応生成物であるために個数やサイズ分布の制御は困難であり、酸化物による組織微細化における組織制御と酸化物分散の関係についての定量的な研究はほとんどなされておらず、更なる組織微細化のための指針も得られていない。

本研究では酸化物分散による組織微細化技術の発展に必要な基礎研究として、鋼中に酸化物粒子を分散させるために必要な知見である酸化物からの鉄の凝固核生成機構の検討、酸化物の分散によるフェライト固相変態時の組織形成機構の検討、及び酸化物分散量がフェライト組織微細化に及ぼす影響の定量的評価を行ない、鋼中への分散に適した酸化物選択の指針と組織微細化における酸化物分散条件の指針を得た。

まず初めに、鉄の凝固における酸化物からの核生成について調査した。これまでも多くの研究者によって鉄の凝固における介在物粒子からの不均一核生成の検討は行なわれており、主に溶鋼中に介在物粒子を分散させたときの凝固過冷却の値によって介在物の凝固核生成能が評価されてきた。これらの研究から介在物粒子と δ フェライトとの結晶格子整合性が良い場合には凝固過冷却が小さく、介在物からの核生成が起こりやすいことが報告されている。しかしながら、溶鋼中の介在物からの凝固では凝固が開始したサイトの同定と鉄との結晶方位関係の直接観察は困難である。本研究では単結晶酸化物基板上で微小な溶

融鉄を凝固させる方法を用いることで凝固界面を明確にし、酸化物の結晶面及び酸化物種による凝固過冷却の変化と界面における結晶構造から凝固核生成の支配因子を検討した。単結晶酸化物基板には $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, $(11-20)$, $\text{MgO}(100)$, (111) を選択し、試料鋼には C-Mn 鋼及び 1%Ti 添加鋼を使用した。

単結晶酸化物基板上での C-Mn 鋼の凝固過冷却は基板により差が見られ $\text{MgO}(100)$ 上での過冷却が最小であった。一方で Ti 添加鋼では全ての基板上で C-Mn 鋼よりも小さい過冷却で凝固することが確認された。Ti 添加鋼と単結晶 Al_2O_3 基板の界面を SEM-EDS 及び XRD で解析したところ、界面に単結晶 Al_2O_3 とエピタキシャルな Ti_2O_3 の反応層が形成されていることが確認された。Ti 添加量による凝固過冷却の変化と Thermo-Calc による Ti_2O_3 反応層形成の熱力学計算から Ti_2O_3 の生成と凝固過冷却の減少が対応していることが確認された。Ti 添加鋼と単結晶 MgO 基板の界面には明確な反応層の形成は見られないが、 MgO 中への Ti の侵入が EDS によって示されており、 MgO 基板表面も Ti による改質を受けていると考えられる。この結果を基に従来提案されてきた界面における格子整合性と凝固過冷却の関係を調査したところ、C-Mn 鋼で最小の凝固過冷却を示した $\text{MgO}(100)$ 基板と bcc-Fe は結晶格子整合性が非常に良く、XRD による酸化物基板との界面における鉄の結晶方位改正からも整合関係が保たれていることが確認された。一方、Ti 添加鋼により表面が改質された酸化物基板上では格子整合性に無関係に非常に小さい過冷却で凝固核生成しており、bcc-Fe と Ti_2O_3 の界面エネルギーを凝固過冷却の値から推定したところ一般的な鉄-酸化物界面のエネルギーとひかくして界面エネルギーが著しく小さいことが示された。また Ti_2O_3 と化学的な性質が似ている V_2O_5 の基板を使用した場合にも凝固過冷却の減少が見られ、酸化物基板の化学的性質が凝固核生成能に影響していると考えられる。さらに、実際に Ti_2O_3 粒子を溶鋼中に分散させた場合の鋼の凝固組織を観察し、 Ti_2O_3 分散時には Al_2O_3 分散や Ti のみ添加した場合よりも明らかに凝固組織が微細化することが確認された。

固相変態であるフェライト変態においても鋼中の酸化物粒子は核生成サイトとして働き組織微細化に寄与することが知られている。そのため多くの研究者によってフェライト核生成に有効な酸化物粒子の検討が行なわれており、 Ti_2O_3 や TiO の有効性が報告されている。これらの酸化物から生成するフェライト組織はアシキュラーフェライトと呼ばれる微細で複雑な特徴的な組織を示すが、アシキュラーフェライトの生成は特定の酸化物を分散させた鋼に限定されるためにその組織形成機構には未だに不明な点も多い。そこで本研究では粉末冶金法により酸化物粒子を体積分率で 1.0%まで高密度に分散させ、その際の組織形成機構を調査した。

まずフェライト生成に寄与する酸化物の検討を行なうために、有効性の確認されている Ti_2O_3 、効果が無いと報告されている Al_2O_3 に加え、Ti 系複合酸化物の MnTiO_3 をそれぞれ体積分率 1.0%分散させた試料を作製し、 1400°C でオーステナイト化させた後に $5^\circ\text{C}/\text{s}$ で連続冷却した組織を観察した。その結果、 Ti_2O_3 分散試料では従来研究で報告されていた様に Ti_2O_3 からのアシキュラーフェライトに加えてポリゴナルフェライトの生成も確認された。

MnTiO₃分散試料でもアシキュラーフェライトの生成が確認されたが、Al₂O₃分散試料では酸化物からのフェライト生成は見られずにプレート状フェライト組織となった。この組織の結晶方位をEBSPにより解析したところ、Al₂O₃分散時のプレート状フェライトは旧オーステナイトとKurdjumov-Sachsの結晶方位関係(K-S関係)を満たしており一般的なせん断型変態組織であると考えられるが、アシキュラーフェライトが得られた組織ではK-S関係に加えてK-S関係とは似ているが異なる結晶方位関係を有するフェライトも観察された。この結晶方位関係は従来の研究では報告されていないため、仮にNear K-S関係と呼ぶこととしてその結晶方位関係と生成メカニズムを調査した。その結果、Near K-S関係のフェライトはアシキュラーフェライト組織が生成する場合に一般的に見られる組織であること、Near K-S関係はK-S関係のフェライトと双晶の関係にあることが確認された。アシキュラーフェライトはオーステナイト粒内でせん断的に変態するために周囲に大きなひずみを発生させるため、これを緩和するように双晶関係にあるNear K-S関係のフェライトが生成すると考えられる。

次にTi₂O₃の分散量による組織微細化の進展を調査した。Ti₂O₃投入体積分率と粉末のミキシング時間を変化させることで体積分率とサイズ分布の異なるTi₂O₃分散を達成し、それらの試料の組織を比較した。変態温度の影響を除いて酸化物分散量の影響を比較するために550℃で等温変態させた組織を比較したところ、Ti₂O₃の分散個数密度の増加と共に組織がプレート状フェライトからアシキュラーフェライトに変化して微細化する傾向が示された。しかしTi₂O₃の分散量が一定の水準以上では組織微細化効果に差が見られず、酸化物分散の増加だけでは組織微細化は飽和してしまうことが示された。この微細化飽和時の組織サイズの支配因子を解明するために、鋼の組成と変態温度を変化させてフェライト変態の駆動力と組織サイズの関係性を調査したところ、変態駆動力が増大するほど組織サイズが微細化することが示された。それでも大部分のTi₂O₃粒子はフェライト核生成サイトとして機能していない。このようなフェライト生成サイトの働きの有無が組織サイズを支配していると考えられるので、それに影響する局所的な変態駆動力の変化をもたらすと考えられる、フェライト-オーステナイト界面における炭素分配と拡散、及びフェライトへの膨張変態によるひずみ場の発生が、フェライト核生成頻度に及ぼす影響を考察した。その結果、550℃では炭素の拡散距離は非常に短く組織サイズに影響しないこと、ひずみ場の影響は数マイクロメートルに達するため組織サイズに影響している可能性があることが示された。またこの考察に基づいて更なる組織微細化に必要な因子を検討し、不均一核生成における酸化物上のフェライトエンブリオの接触角の低減、より核生成能の高い酸化物が必要であるとの指針を得た。