

フェライト系ステンレス鋼粒界制御材の熱影響部における組織変化・粒界制御状態の評価

Evaluation of Microstructural Changes and Grain Boundary Character in the Heat-Affected Zone of Grain Boundary Engineered Ferritic Stainless Steel

大阪大学大学院工学研究科 ○山下正太郎, 才田一幸, 平田弘征

1. はじめに

金属材料の溶接においては局所入熱に伴った熱伝導によって熱影響部(HAZ)が生じ、母材組織が不可避免に変化する。粒界制御材を適切に構造材料として活用するにあたり、HAZにおける組織変化を調査する必要がある。ここでは、フェライト系ステンレス鋼の粒界制御材のHAZ組織変化及び粒界制御状態について調査した。

2. 実験条件

供試材料には、SUH409Lを使用した。粒界制御熱処理は次のようである。板厚 30 mm から 9 mm まで冷間圧延後、973 K - 3.6 ks にて焼鈍し空冷する。再び、板厚を 3 mm まで冷間圧延し、973 K - 600 s で焼鈍し空冷することで粒界制御材を作製した。Table 1 に TIG 溶接条件を示す。HAZ 組織変化は、光学顕微鏡(OM)ならびに SEM を用いて粒界制御・非制御材に対して実施した。溶接部断面を電解研磨し、EBSD 解析することで溶接部の結晶方位状態を明らかにした。

Table 1 Welding conditions.

Welding speed, mm/s	1.67
Arc current, A	90
Arc length, mm	2
Gas flow rate, l/mm	15

3. 溶接部の EBSD 解析結果

粒界制御・非制御材の溶接部を EBSD 解析した結果を Fig. 1 に示す。

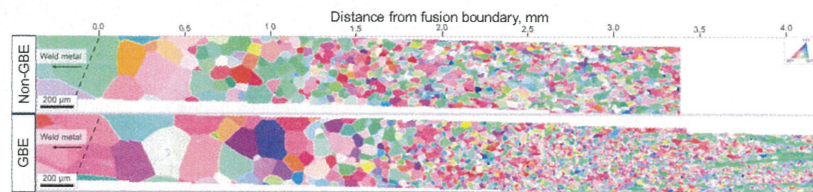


Fig. 1 EBSD inverse pole figure (IPF) maps of the weldments.

図中の破線は溶接金属と HAZ の境界である。制御・非制御材によらず、母材組織から溶接金属にかけて、フェライト粒が連続的に粗大化していた。制御材・非制御材のそれぞれを比較すると、低温 HAZ では制御材の結晶粒径が微細であったが、高温 HAZ においては制御材の結晶粒径が非制御材に比して粗大であったことが特徴として挙げられる。

4. 粒界制御消失温度の実験的把握

制御材の溶接部断面に対して EBSD 解析し、熱影響部における各粒界頻度を算出した結果を Fig. 2 に示す。横軸は HAZ の温度履歴測定結果に基づいて最高到達温度で整理している。粒界制御消失機構を調査するにあたって、まず母材の CSL 粒界頻度について測定した。制御材の CSL 粒界頻度の平均値は 62.5%(最大 73%, 最小 54%), 非制御材の平均値は 25.7%(最大 30.4%, 最小 19.6%)であった。非制御材においても、約 25%の CSL 粒界が存在していることに注意が必要である。その CSL 粒界頻度は、HAZ の最高到達温度が高くなるにつれて低下しており、最高到達温度が約 970 °C において非制御材と同等の頻度まで低下していることがわかる。つまり、約 970 °C で粒界制御の優位性が損なわれることが明らかとなった。

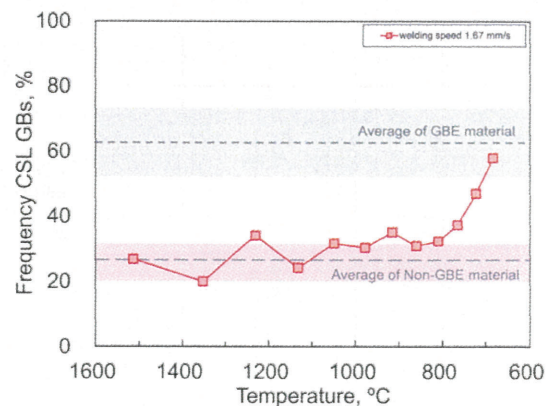


Fig. 2 Frequency of CSL boundaries based on EBSD analysis.

鉄鋼材料における軽元素の粒界偏析の定量測定とそのモデル化

Quantitative characterization and prediction of solute segregation at α -Fe grain boundary

東北大・金研 宮本晋郎, Bohao Zheng, 張咏杰, 古原忠

島根大 榎木勝徳, NIMS 譯田正人

カーボンニュートラル実現に向け CO_2 排出量の少ない電炉法が注目されているが、不純物元素による脆化の抑制法確立が喫緊の課題である。B, C, N, P, S などの軽元素は粒界 (GB) に偏析し、粒界脆化や強化を引き起こして多結晶材料の機械的特性に大きく影響を及ぼす。我々の研究グループでは、軽元素を含めた偏析元素の定量測定が可能な三次元原子プローブ (3DAP) を用い、粒界偏析挙動の定量的解明に取り組んできた。その中で、各元素の粒界偏析エネルギーに加えて、粒界性格依存性や粒界における元素間相互作用を実験的に明らかにしている [1, 2]。さらに、偏析挙動を予測するためのモデル化も重要である。粒界を液相で近似する粒界液相モデルや、密度汎関数理論 (DFT) および分子動力学法 (MD) に基づく理論解析が有効である。そこで我々は、3DAP 測定、液相近似に基づく熱力学解析、さらに DFT および MD による原子論的解析を組み合わせ、 α -Fe 粒界における溶質偏析の定量解析と予測手法の確立を目指している。

粒界偏析の測定例として、図 1(a),(b) に 3DAP 測定で得られた C マップとランダム粒界を横切る濃度プロファイルを示す。炭素がランダム粒界に偏析している様子が確認できる。バルク炭素濃度を変えて得られた同様の測定結果を図 1(c) に示す。C 偏析量はバルク含有量の増加に伴って増加するが、高濃度域では飽和し、C-C 間には反発相互作用が働くことが示唆される。液相熱力学に基づいて計算した平衡偏析 (黒線) は実測値とよく一致し、液相が Fe-C 系ランダム粒界の熱力学を近似できることを示している。また、Fe-P-C 合金における P の偏析量および C-P 間の反発相互作用も、粒界液相モデルによって定量的に再現できることが示されている [1]。

一方で、粒界における偏析サイト密度の信頼性ある値が得られていないことが、3DAP データに基づく粒界偏析の熱力学解析における課題である。そこで、粒界の原子構造を理解するため、DFT, MD に加え、空間のトポロジー的特徴を抽出する数学的手法であるパーシステントホモロジー (PH) を用いた解析を行った。その結果、PH により検出された粒界空隙ユニットのトポロジーパラメータは、DFT 計算で得られた炭素偏析エネルギーと強い相関を示した。また、ランダム粒界と液相との間でトポロジーパラメータ分布が類似していることから、ランダム粒界解析に対する液相近似の有効性が支持されている。

【参考文献】 [1] Zhang et al., CAMP-ISIJ, 35(2022), 630. [2] G. Miyamoto et al., CAMP-ISIJ, 36(2023), 175.

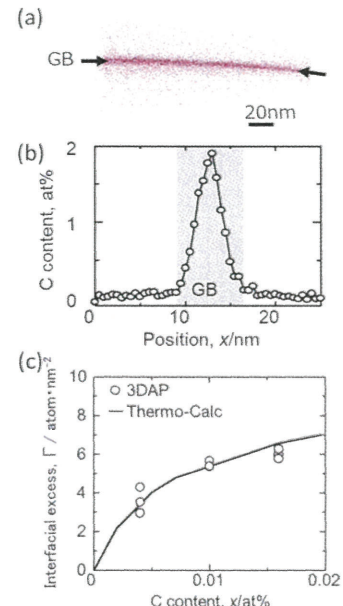


Fig. 1 (a), (b) C map and C composition profile across GB showing C segregation at random GB in Fe-160ppmC sample, (c) Variations of C segregation to the random GB with nominal content [3]. Black line in (c) represents segregation amount calculated based on liquid phase approximation using segregation site density equal to 51 atom/nm² (equivalent of 0.6nm thickness).

STEM-EELS 法を用いた Fe-3mass%Si 合金粒界近傍の磁気モーメント分布評価

Evaluation of magnetic moment distribution near grain boundary in Fe-3mass% Si alloy using STEM-EELS

中嶋優希(熊大院生), 井誠一郎(NIMS),

津志田雅之(熊大技術部), 山室賢輝(熊大技術部), 連川貞弘(熊大院先端)

【緒言】

結晶粒界は強磁性材料において、磁壁移動のピン留めサイトや逆磁区の発生場所として作用するなど、磁気特性に影響を及ぼす重要な組織因子である。しかし、サブナノスケールにおける粒界の磁気特性を実験的に評価することが容易でなく、粒界磁性に関する実験的研究は未だ少ない。第一原理計算により、Fe や Ni の結晶粒界近傍で粒内と比較して磁気モーメントが増加し、その変化は粒界付近の自由体積変化に依存することが予測されている^[1]。共著者の井, 連川らは EELS スペクトルにおける L_3/L_2 強度比 (white line 比) と磁気モーメントとの線形化の手法^[2]を用い、粒界における Fe の磁気モーメントが粒内よりも高くなることを実証した^[3]。しかしながら、当時の技術では電子ビームの収束径の大きさと結晶内での電子線の広がり を考慮すると、粒界近傍における磁気モーメントの局所変化を原子分解能で定量評価することは困難であった。そこで本研究では、サブナノスケールでの局所領域の測定が可能な STEM-EELS 法を用い、粒界近傍の磁気モーメントの変化を再評価することを目的とした。

【実験方法】

本研究では、FZ 法を応用した溶融回転法により育成した $\{221\}\Sigma 9$ 対称傾角粒界を有する Fe-3mass%Si 合金双結晶を試料として用いた。この双結晶から FIB により粒界を含む領域を薄膜化し、HAADF-STEM 像を取得して原子像を確認した。続いて、STEM-EELS 測定を行った。粒界直上から粒界面である $\{221\}$ 面間隔ごとに white line 比を評価し、Fe の局所磁気モーメントの変化を評価した。測定には JEM-ARM200F に搭載された GIF Continuum を用いた。

【実験結果及び考察】

Fig. 1 は Fe-3%Si 合金の $\{221\}\Sigma 9$ 粒界における STEM/HAADF 像である。最近、同合金の $\{221\}\Sigma 9$ 粒界の構造が、従来の理論計算で「安定構造」とされてきたものとは異なることが報告されている^[3]。しかし、本研究で得られた HAADF-STEM 像では、粒界を構成する各構造ユニットは、従来報告されている安定構造に対応する形状を基本的に保持していたが、わずかな形状変化が認められた。全体としては、従来の安定構造に基づく配列が維持されていた。

一方、Fe-3mass%Si 合金の粒内 EELS スペクトルから算出された Fe の磁気モーメントは $2.03 \mu_B$ であり、核磁気共鳴法により測定された同合金の飽和磁気モーメント $2.0 \mu_B$ ^[5] とよい一致を示した。Fig. 2 に、 $\{221\}\Sigma 9$ 粒界近傍の Fe の磁気モーメントを粒界面から $\{221\}$ 面の原子面間隔ごとに評価した結果を示す。磁気モーメントは粒界からの距離に依存して変動し、粒界から第 2 層目で最小値を示すことが確認された。なお、粒内において同様の評価を行った場合には、磁気モーメントの変動は観察されなかった。これらの結果から、Fig. 2 に見られる磁気モーメントの変化は粒界に固有の現象であると考えられる。

【参考文献】

- [1] M. Čák, M. Šob, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 054418.
- [2] D. M. Peace, A. Fasihuddin, M. Daniel, J. I. Budnick, *Ultramicroscopy* **88** (2001) 1.
- [3] T. Seki, T. Fytazuka, N. Morishige, R. Matsubara, Y. Ikuhara, N. Shibata, *Nat. Commun.*, **14** (2023), 7806.
- [4] S. Ii, K. Hirayama, K. Matsunaga, H. Fujii, S. Tsurekawa, *Scripta Mater.* **68** (2013) 253–256.
- [5] L. Pust, Z. Frait, *Solid State Commun.* **45** (1983) 103.

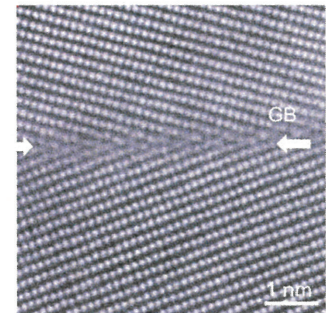


Fig. 1 HAADF-STEM image of $\{221\}\Sigma 9$ symmetric tilt grain boundary in Fe-3mass%Si bicrystal.

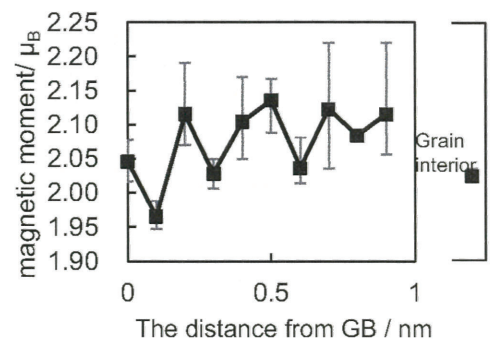


Fig. 2 The variation of local magnetic moment near the $\{221\}\Sigma 9$ symmetrical tilt grain boundary in Fe-3mass%Si alloy.

Fe-Mn 鋼における低温脆化と Mn が粒界強度へ及ぼす影響

Effects of Mn on the low temperature embrittlement and the strength of the grain boundary in Fe-Mn steels.

九大・工 ○田中將己, 森川龍哉, 山崎重人

【緒言】結晶性材料の破壊靱性は、亀裂先端における塑性変形により向上する。この現象は例えば、脆性—延性遷移 (brittle-to-ductile transition(BDT)) 等によって良く知られている。この BDT 挙動は歪速度依存性を示し、変形速度の増加と共に遷移温度は上昇する。この靱性向上のメカニズムとして従来いくつかの考え方が示されているが、Thomson が提唱した転位による応力遮蔽効果という考え方をを用いてそれを説明しようという試みが、シリコン単結晶をモデル材として様々なグループにより行われてきた。その結果、BDT 温度の歪速度依存性から求まる活性化エネルギーの値が転位運動の活性化エネルギーの値とほぼ等しいことから、BDT 挙動は転位の移動律速であると理解されるに至った。一方、破壊は究極的には原子結合の切断で起こるため、亀裂進展時の外部応力拡大係数、還元すれば巨視的破壊靱性値 K_{IC} は次式で与えられる。

$$K_{IC} = \sqrt{\frac{4\mu\gamma}{1-\nu}} - \Sigma k_d, \quad (1)$$

ここで μ , ν , γ はそれぞれ剛性率, ポアソン比, 表面エネルギーであり、いずれも原子間結合性と直接結びつくパラメータである。 k_d は転位による応力拡大係数への寄与であり、塑性緩和能力が大きければその値は負に大きくなる。これら破壊に影響を与える因子は、添加元素によって強く影響を受ける。例えば、Mn 添加は転位易動度を上昇させて低温靱性を向上させる効果よりも、破壊表面エネルギーを低下させて靱性を悪化させる影響の方が強く、結果として Mn 添加は遷移温度を上昇させると考えられる。そこで本研究では、微細領域における力学特性を明らかにすることができるマイクロカンチレバー法を用いて、粒界を含む領域および含まない領域から試験片を作製し曲げ試験を行う事で、Mn が粒界強度に及ぼす影響について検討を行う。

【実験方法】本研究では、5%の Mn を含有するマルテンサイト鋼(以後、5Mn と称す)、10%の Mn を含有するマルテンサイト鋼(以後、10Mn と称す)を供試材として用いた。まず、Mn 添加量の増加による組織変化を調べるために、EBSD を用いて 5Mn, 10Mn の組織観察を行った。Mn 添加量増加による力学特性変化を調べるために、5Mn, 10Mn それぞれの粒界を含む領域および含まない領域にマイクロカンチレバーを作製した。粒界を含む領域では、カンチレバーの根本に幅 0.4 μm , 深さ 3 μm のシェブロンノッチを導入した。

【実験結果および考察】EBSD 観察より、Mn 添加量の増加に伴い、ラス組織の微細化がみられた。これは、Mn 添加量増加により、母相であるオーステナイトの積層欠陥エネルギーが低下すると、一部のオーステナイトが板状の ϵ -マルテンサイトを経由して変態するためであると考えられる。低温における衝撃試験後の破面観察の結果から、脆性破壊の形態が劈開破壊から粒界破壊に変化することが明らかになった。ここで、Mn 添加量増加に伴う粒界破壊強度の変化を明らかにするために、粒界を含む領域にマイクロカンチレバーを作製し、曲げ試験を行った結果、10Mn でのみ粒界破壊の挙動がみられた。さらに、熱処理により Mn を粒界に多く偏析させた 10Mn では、粒界破壊強度が低下した。次に、粒内の各力学特性を明らかにするために、粒内にマイクロカンチレバーを作製し、同様の試験を行った。各力学特性値に関しては、マイクロカンチレバーの有限要素モデルを作成し、実験と計算で得られる荷重—変位曲線が一致するように降伏応力や加工硬化率を逆解析で求めた。その結果、粒内の降伏応力は、Mn 添加量の増加に伴い低下し、一方で加工硬化率は上昇した。以上の結果から、Mn 添加量増加に伴う粒界自体の強度低下により、粒界脆化が促進されることが明らかになった。この Mn 添加量増加による粒界脆化は、粒界での Fe 原子間の結合に寄与している電子が、粒界またはその周辺の Mn 原子に局在化することで、粒界付近の Fe 原子間の結合力が弱まり、粒界破壊表面エネルギーが低下したためであると考えられる。