

熱間圧延鋼板中における 固溶からナノ析出に至るマイクロアロイの解析技術

Analysis of Micro-Alloy Elements as Solute and Nanometer-Sized Precipitation in Hot Rolled Steel Sheet

田中 裕二 TANAKA Yuji JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員 (副課長)
城代 哲史 KINOSHIRO Satoshi JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員 (課長)
仲道 治郎 NAKAMICHI Haruo JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員 (副部長)・工博

要旨

熱間圧延鋼板に析出する微細炭化物のサイズおよび量は材料特性を支配する重要な微細組織因子である。JFE スチールでは、微細析出物の形状や量を定量的に評価する技術を開発してきた。球面収差補正走査透過電子顕微鏡 (Cs-STEM) を導入することで、極微細な析出の初期状態観察を可能にした。非破壊析出率定量解析技術として高輝度放射光を用いた X 線吸収微細構造 (XAFS) を鋼板分析に適用した。また、実験室で測定可能な鋼中固溶金属元素の高精度定量法を新たに開発した。これらの分析技術を組み合わせることにより、析出物制御につながる固溶状態からの析出挙動、材料特性を支配するナノメートルサイズの微細炭化物のサイズと数密度を把握することが可能となった。

Abstract:

The size and amount of fine carbides precipitated in hot rolled steel sheets are one of the important factors for microstructures which govern material properties. JFE Steel has developed quantitative analytical techniques of those fine precipitates. An initial stage of precipitation can be observed using a spherical aberration corrected scanning transmission electron microscopy (Cs-STEM). X-ray absorption fine structure (XAFS) analysis using a synchrotron light source is applied as a non-destructive quantitative analytical method of precipitation fraction. A new laboratory scale method of analytical chemistry to quantify solid solution element has been developed. Precipitation from solid solution was analysed using a combination of the above techniques. Quantitative values of the size and number density of fine carbides are available using these techniques to control material properties.

1. はじめに

鉄鋼材料において析出物はその強度や加工性を支配する重要な微細組織因子の一つである。JFE スチールが開発した NANO ハイテン^{®1)} は析出物を材料強化に積極的に用いた実用高強度熱間圧延鋼板である。NANO ハイテンはナノメートルサイズの微細炭化物が軟質のフェライト相中に高密度かつ均一に分散析出することで、引張強度で 780 MPa 以上の高い強度と高い伸びおよび穴抜け性の両立を実現している²⁾。このような微細析出物を活用した鉄鋼材料の開発には、微量金属元素 (マイクロアロイ) の固溶・ナノ析出状態を正確に分析する解析技術が必須である。JFE スチールでは、鋼中に析出したナノメートルサイズの微細炭化物を直接観察する技術、および析出量を定量的に評価する技術を開発した。本報告では、これらの評価技術およびそれらの

組合せによりマイクロアロイ元素の析出状態を解析した結果について報告する。

2. 微細析出物分析技術

2.1 微細析出物の直接観察・分析

微細析出物を活用した鋼板では、その大きさを制御することが材料強度確保に重要である。析出物の総量を一定とした場合、析出物サイズが小さいほど高強度が得られることが Orowan モデル³⁾ で示されている。また、その微細構造を理解することも析出物制御に重要である。このため、JFE スチールではこれまでも透過電子顕微鏡 (Transmission electron microscope: TEM) を活用してナノメートルサイズの微細析出物の直接観察・分析を行ってきた⁴⁾。電界放出 (Field emission: FE) 電子銃を搭載した TEM 観察・組成分析により、NANO ハイテン[®] 中に列状に析出した粒子は平均で 3 nm の大きさを持つ (Ti, Mo) C であることが

2015年7月29日受付

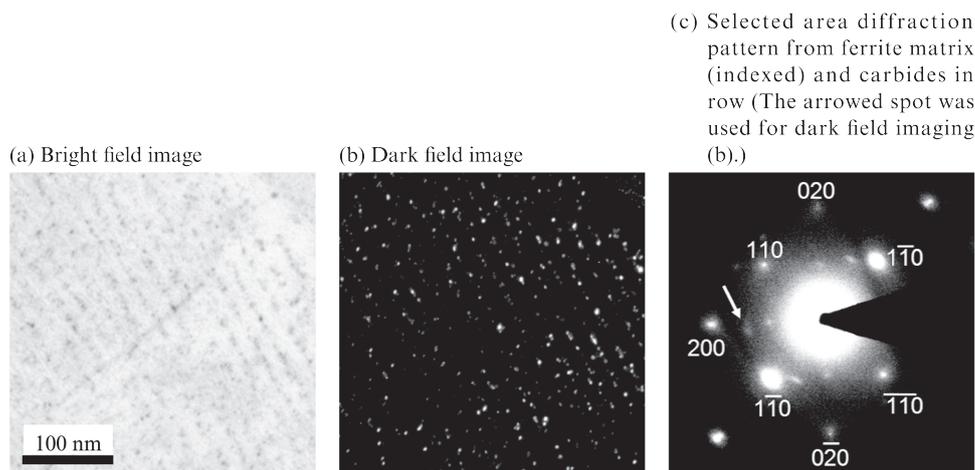


写真 1 相界面析出した (Ti, Mo) C の透過電子顕微鏡 (TEM) 像

Photo 1 Transmission electron microscope (TEM) images of interphase precipitation of (Ti, Mo) C

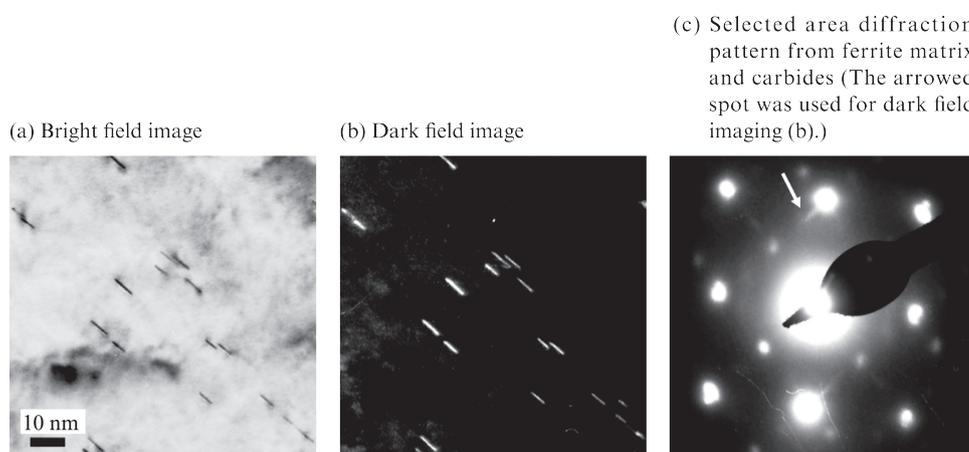


写真 2 板状析出物の透過電子顕微鏡 (TEM) 像

Photo 2 Transmission electron microscope (TEM) images of platelet carbides

明らかになっている⁵⁾。写真 1 は NANO ハイテンの特徴の一つである、列状に並んだ微細炭化物を捉えた TEM 像である。特定の回折斑点のみを用いて結像した暗視野観察法で多くの析出物が可視化されたことから、これら析出物のほとんどが同一の結晶方位を持って析出することが分かった。このような析出形態は相界面析出と呼ばれる析出現象の特徴である⁶⁾。相界面析出は母相がオーステナイト相から炭素をほとんど固溶しないフェライト相へ変態する際に変態界面へ炭化物が析出し、変態界面の移動に伴い炭化物の分散した面が層状に積層したものである。

析出物は母相のフェライト相に対し特定の方位関係を有して析出することが TEM 観察より明らかとなった。写真 2 は実験室で熱間圧延を施した試料について母相の [001] 方向から観察した母相と析出物を含む領域の TEM 像および電子回折図形である。この電子回折図形の解析より、母相と析出物の間に Baker-Nutting の方位関係 $[001]_{\text{aFe}} // [110]_{\text{MC}}$, $(200)_{\text{aFe}} // (002)_{\text{MC}}$ ⁷⁾ が見出された。ここで、MC は

NaCl 型構造を有する MC 型炭化物を表す。析出物の回折斑点は写真 2 (c) に示すようにシャープなスポット状ではなくストリークを引いていたことから、析出物は厚さ数原子層の極めて薄い形状と考えられる。写真 2 (a), (b) の TEM 像はこの極薄炭化物を紙面に垂直に立てて観察した像であり、高いアスペクト比を有していた。これら析出物は列状に並んでは観察されなかったことから、相界面析出以外の機構で析出した (Ti, Mo) C と考えられる。この析出物は溶質元素が過飽和のフェライトから転位などを核生成サイトとして析出した炭化物と考えられる⁸⁾。

近年、TEM の分野では画期的な球面収差補正技術が開発され商用機に普及している。集束レンズ系に収差補正機を搭載した走査透過電子顕微鏡 (Scanning transmission electron microscope: STEM) では結像に用いるプローブ径および照射電流密度が従来より向上し、原子分解能での観察・分析が可能となっている。さらに、装置の電気的・機械的安定性も大きく向上しており、ナノメートルサイズの分

析が格段に容易になった。JFE スチールでは鉄鋼分野では世界に先駆けて収差補正 (S) TEM を導入し、微細析出物分析を始めとする鉄鋼材料解析に用いている。収差補正 STEM による微細炭化物の詳細な解析は山田らによる別報⁹⁾に詳しい。高分解能 STEM 観察により、極薄炭化物の厚さは原子面で5層と見積もられた。また、析出物板面は母相と原子面が連続した整合界面であることが分かった。一方、炭化物の厚さ方向は格子ミスフィットが大きく整合性が悪い。母相と析出物の方位関係から生じる結晶学的な制約により、析出物形態に異方性が生じたと考えられる。

2.2 高輝度放射光を用いた析出物分析

析出物を活用した材料強化では、その大きさだけでなく析出の総量あるいは数密度も強化量に大きな影響を与える。析出量の評価には、化学的手法がよく用いられる。これは母相のみを選択的に溶解し、溶け残った析出物をフィルター上にろ過捕集しその量を測定するものである。しかしながら、析出物がナノメートルサイズまで微細化すると抽出した析出物をフィルター上に全量ろ過捕集することが困難になり、ろ過漏れが無視できなくなる。このため、従来微細炭化物の数密度評価ではたとえば TEM での電子線エネルギー損失分光 (Electron energy loss spectroscopy: EELS) による試料厚さ測定とデフォーカス法による視野内の全析出物可視化を組み合わせる方法が用いられている⁵⁾。しかし、TEM での観察視野は局所領域に限られるため、より代表性のある析出量分析手法の開発も必要である。JFE スチールでは高輝度放射光に着目し、元素選択分析手法である X 線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure: XAFS) によるバルク試料中のマイクロアロイ固溶・析出量分析技術を開発・活用してきた¹⁰⁻¹²⁾。

図 1 は Ti と Mo を含む鋼塊を実験室で熱間圧延後に微細炭化物が析出する温度で保持した試料と熱間圧延後急冷した試料の Ti-K および Mo-K 吸収端 XAFS から得られた動径分布関数である。急冷試料で見られる 2.1 Å 付近のピークは

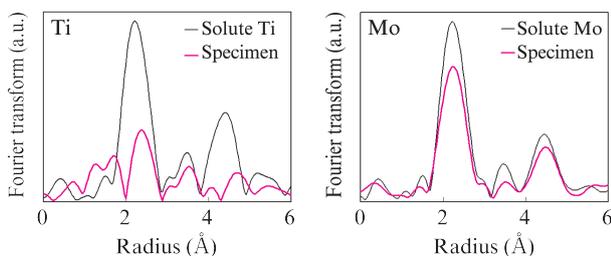


図 1 実験室における熱間圧延鋼板中の Ti および Mo の動径分布関数 (波数 k 空間での拡張 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 振動関数 χ に対する χ^k の実空間フーリエ変換)

Fig. 1 Radial distribution function of Ti and Mo in hot rolled steel sheet (Fourier power spectra of χ^k . Here, χ is an oscillation component of extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) in k space.)

表 1 拡張 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 解析により求めた実験室における熱間圧延鋼板中の Ti および Mo の固溶率

Table 1 Solid solution fraction of hot rolled steel sheet obtained from extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) analysis

Ti	Mo
0.11	0.58

溶質元素の周囲に配位した Fe 原子に由来するものである。この配位数をプロファイルから解析することで固溶率を求めた¹⁰⁾。表 1 は本手法で解析した Ti および Mo の鋼中固溶率である。分析した鋼板において、Ti はその多くが析出し鋼中に固溶で存在する割合は約 10% であるのに対し、Mo は約 60% が固溶していることが分かった。溶質元素の固溶率は熱処理温度・時間のみでなく鋼組成にも依存するが、その定量解析技術開発により、微細析出物を活用した材料の設計指針を得ることができるようになった。

2.3 固溶金属定量法の開発

2.2 節で述べた高輝度放射光を用いた析出物解析手法は微細析出物分析に強力な手法であるが、析出率定量解析においてはいくつかの仮定を置いており、得られた定量値には別手法による検証が必要であった。また、測定には高輝度放射光施設を必要とし、実験機会が限られることから、大量の試料の分析・スクリーニングには向いていない。そこで、実験室での固溶・析出定量分析技術を開発した。

化学分析による析出物定量では電解抽出した析出物をろ過捕集することが広く行なわれている。しかしながら、析出物が微細な場合は全量捕集が困難となるため、分析値が低値を示すことがある。そこで、ろ過を行わない方法として金属元素の析出量ではなく固溶量を化学的手法で測定する技術を開発した¹³⁾。本技術のポイントは、試料を電解した際に抽出された析出物のほぼ全量が電解試料表面に付着し、電解液側へ脱落しない点に着目したことである。そのため、析出物が微細であってもそれらはすべて電解後の鋼板表面に付着しており、母相を溶解した電解液を分析すれば、母相とともに溶解した固溶成分を定量可能である。微細炭化物が析出した熱間圧延鋼板や鉄鋼分析用標準試料の分析により、開発技術の確からしさを確認した。また、電解液の分析に誘導結合プラズマ (ICP) 質量分析装置を用いることにより、微量の固溶マイクロアロイ成分を極めて高精度に定量可能である。

固溶金属定量法では、10 mass % アセチルアセトン-1 mass % 塩化テトラメチルアンモニウム (TMAC)-メタノール電解液 (10% AA 系電解液) で分析試料を定電流電解する。次いで、試料を電解液中に浸漬したまま電解液を少量採取して水溶液化し、電解液中の金属元素および Fe 濃度を ICP 質量分析法で定量する。金属元素 i の固溶量 $sol. W_i$ は (1)

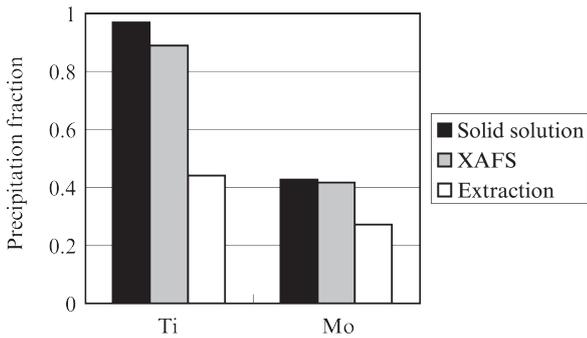


図2 固溶金属分析法, X線吸収微細構造 (XAFS) 法, 抽出分析法で求めた実験室における熱間圧延鋼板中のTiおよびMo析出率

Fig. 2 Precipitation fraction of Ti and Mo in the hot rolled steel sheet obtained from solid solution analysis, X-ray absorption fine structure (XAFS), and extraction analysis

式で求める。

$$\text{Sol. } W_i = \frac{C_i}{C_{Fe}} \frac{W_{Fe}}{100} \dots\dots\dots (1)$$

ここで, C_i と C_{Fe} は金属元素 i および鉄の電解液中濃度, W_{Fe} は分析試料中の鉄含有量 (質量%) である。

図2は微細な炭化物が析出した実験室における熱間圧延鋼板中のTiおよびMoの析出率をこの固溶金属分析法, XAFS法, およびフィルター上に捕集した析出物を分析する抽出分析法それぞれの結果と比較したものである。析出率の定義は1-固溶率とした。固溶金属分析法およびXAFS法はそれぞれほぼ同じ定量値を示した一方, 抽出分析法は他の2手法と比べて低値を示した。析出物が微細なことによるフィルターからのろ過漏れが抽出分析法の定量値に影響したと考えられる。

図2より測定原理の異なる固溶金属分析法とXAFS解析では固溶・析出元素に対しほぼ同じ情報を得られることが分かった。このことから, 固溶金属分析法では固溶成分を厚さが原子層で5層以下の微細炭化物とは明確に分離して分析できていると考えられる。本手法の開発により, これまで放射光XAFSでのみ分析が可能であった微細炭化物の析出率を, 実験室で定量的に解析することが可能となった。

一方, XAFS法は固溶金属分析法とは異なり非破壊分析手法であり, 微小特定部の分析も可能である¹²⁾。分析目的に応じて二つの手法を使い分けることが効果的である。

3. ナノ析出物の数密度解析

材料中に析出した粒子の数密度は, 転位運動を考える上で重要な微細組織因子である。TEMは微細析出物観察に必須の手段であるが, 2次元への投影像観察である。そのため, TEM像から数密度を求めるには試料厚さを測定する必要があるが, 一般的にTEM試料断面は楔(くさび)型をしてい

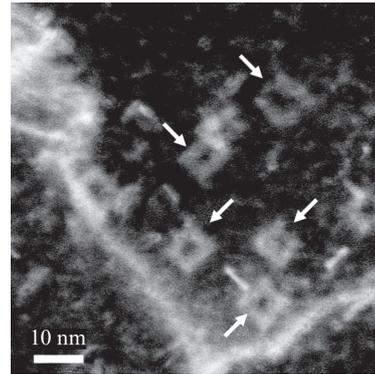


写真3 環状暗視野走査透過電子顕微鏡 (STEM) 像

Photo 3 Annular dark field scanning transmission electron microscope (STEM) image of platelet carbides

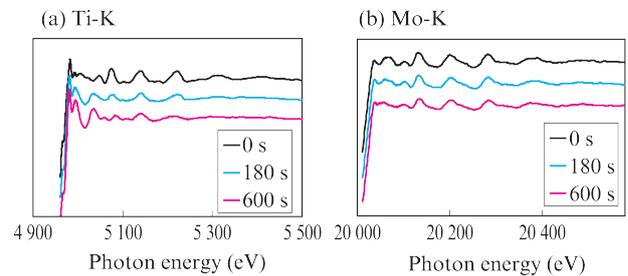


図3 保持時間を変えた熱間圧延鋼板中のTi-KおよびMo-K吸収端XAFSスペクトル

Fig. 3 X-ray absorption fine structure (XAFS) spectra of Ti-K and Mo-K edge for hot rolled steel sheet

る。広い面積で均一な厚さを持つTEM試料を作製するのは容易ではなく, また視野ごとのばらつきにも注意する必要がある。一方, XAFSあるいは固溶金属分析法による析出量定量分析結果は, バルク試料の平均情報である。TEMによる形態・サイズ情報とこれら析出量定量情報を組み合わせることで, 析出物数密度を信頼性高く求めることが可能である。

写真3は実験室で作製した熱間圧延鋼板中の微細炭化物を観察したSTEM環状暗視野像である。写真2と同様の極薄炭化物のコントラストに加えて, 写真3に矢印で示す正方形の輪郭を有するコントラストが観察された。これは板面が紙面に平行に対し平行な極薄炭化物の輪郭を捉えたものと考えられる。通常のTEM観察では析出物の厚さに対し観察領域の母相の厚さが大きいためこの析出物の認識は困難であるが, 回折コントラストを強調したSTEM観察条件とすることで, その形態を捉えることができた。この観察結果より極薄の微細析出物形状は円盤状でなく正方形の板状と結論づけた。

図3は, 実験室で作製したTiとMoを含む鋼板における熱間圧延後の保持時間を変化させた時のTi-KおよびMo-K吸収端XAFSスペクトルである。XAFS測定は高エネルギー加速器研究機構(つくば)のPhoton Factory BL27Bにて行ない, 多素子半導体検出器を用いた蛍光法で測定した。試

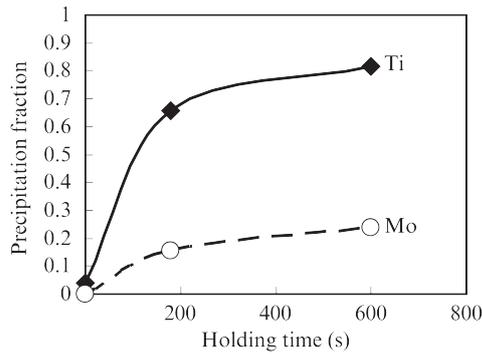
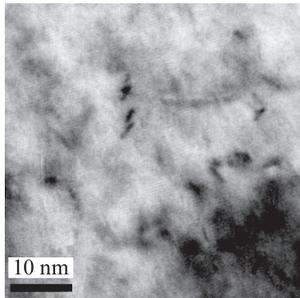


図4 TiおよびMoの保持時間による析出率変化

Fig. 4 Holding time dependence of precipitation fraction of Ti and Mo

(a) Holding time: 180 s



(b) Holding time: 600 s

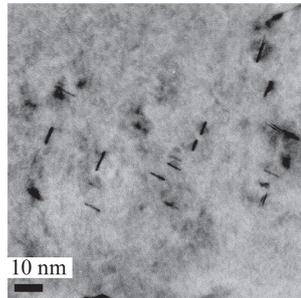


写真4 微細析出物の透過電子顕微鏡 (TEM) 像

Photo 4 Transmission electron micrographs of fine carbides

料は熱間圧延前に溶体化処理を施した。保持時間 0 s の急冷試料では Ti および Mo ともにフェライト中に固溶した状態である。熱間圧延後の等温保持時間増大に伴い XAFS スペクトルが変化した。図 4 は拡張 X 線吸収微細構造 (Extended XAFS, EXAFS) 領域の振動構造を解析して得られた元素析出率である。Ti および Mo の析出率が保持時間とともに増大することが明らかとなった。これら試料中のナノ析出物の観察結果を写真 4 に示す。保持時間 180 s で析出物が確認でき、保持時間 600 s では極薄析出物がその厚さを保ったまま板面と平行方向に成長していた。写真 3 の結果より析出物形状を正方形板状とし、TEM の投影像から辺長と厚さを測長し、微細析出物の平均体積を求めた。また、XAFS 解析により得られた析出率がすべて微細板状炭化物の析出によるものと考え、微細析出物の体積率に換算した。これらの結果を組み合わせ、単位体積当たりの析出物数密度を求めた結果を表 2 に示す。析出物数密度は保持時間 180 s で 10^{23} 個/ m^3 オーダーの高い値を示し、保持時間 600 s でやや減少した。これより、微細炭化物は保持時間 180 s 以内に析出開始し、以降の析出率の増加は新たな析出物の形成によるものではなく、すでに析出した炭化物の板面方向への成長によるものと考えられる。より正確な数密度評価には析出物の平均サイズのみでなくサイズ分布も考慮する必要がある

表 2 微細析出物の数密度

Table 2 Estimated number density of fine carbides

Holding time (s)	Number density (m^{-3})
180	2.6×10^{23}
600	1.0×10^{23}

るが、板状炭化物の厚さは保持時間によらずほぼ一定であった。この場合、辺長サイズ分布を無視して平均サイズのみで求めた数密度はよい近似値である¹⁴⁾。

以上の解析結果により、析出の初期から微細炭化物が高い数密度で析出することが明らかとなった。厚さが数ナノメートルまで成長した (Ti, Mo) C は転位運動に対し強いピン止め効果を発揮することが超高压電子顕微鏡を用いた極厚 TEM 試料観察により明らかとなっている¹⁵⁾。本研究で示したように、鉄鋼材料強化因子の一つである微細析出物を工業的に制御する上で、サイズ・量のみでなく数密度を解析することが今後ますます重要になると考えられる。

4. おわりに

熱間圧延鋼板に析出するナノメートルサイズの微細炭化物解析技術について述べた。分析装置および手法の進歩により、従来よりも遥かに詳細な微細析出物の直接観察と、析出と固溶のバランスに関する定量評価が可能となった。これらの解析技術は粒子分散強化鋼の最適な合金組成および加工熱処理条件決定に必要な不可欠なものとなっている。析出物の数密度はその材料を特徴づける重要なパラメーターであり、その分析には本稿で述べたような複数の解析技術による多面的なアプローチが効果的である。

JFE スチールでは、鋼中微細析出物のサイズや数密度をバルク試料から評価する手法として、中性子小角散乱にも取り組んでいる¹⁶⁾。中性子を用いた分析は鉄鋼材料に対する高い透過能力を活かしてバルクの平均情報を非破壊で得られる有効な手法である。一方、散乱プロファイルには析出物のサイズ・分布・量に加え形状も影響を与える。中性子散乱のみですべての情報を決定するのは困難であり、析出物形状や得られたサイズの妥当性を評価する上で微細析出物を直接観察できる TEM との連携が必須である。

以上述べたように、物理解析技術の進歩により試料中の析出状態を詳細に把握できるようになった。また、近年では 3 次元アトムプローブ装置の進歩およびその適用範囲の広がりが顕著である。この解析技術により、たとえば溶質元素のクラスタリングや炭素まで含めた析出物の化学組成高精度解析が可能になると考えられる。これらの新しい解析技術とこれまで発展させてきた分析技術を駆使し、析出現象の実態把握からさらに踏み込み、微細炭化物の析出機構解明及び析出現象の実プロセスにおける更なる高度制御に挑戦し

ているところである。

本研究成果の一部は大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構との共同研究によるものであり、同機構ならびに関係者の方々に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 瀬戸一洋, 船川義正, 金子真次郎. JFE 技報. 2007, no. 16, p. 28-33.
- 2) Funakawa, Y.; Shiozaki, T.; Tomita, K.; Yamamoto, T.; Maeda, E., ISIJ Int. 2004, vol. 44, p. 1945.
- 3) Orowan: E. Dislocation in Metals, Cohen, M. ed. AIME, 1954, p. 69.
- 4) 山田克美, 佐藤馨, 仲道治郎. JFE 技報. 2006, no. 13, p. 18.
- 5) 佐藤馨, 仲道治郎, 山田克美. 顕微鏡. 2005, vol. 40, no. 3, p. 183.
- 6) Davenport A. T.; Honeycombe, R. W. K. Proc. Roy. Soc. Lond. A. 322, 1971, p. 191.
- 7) Baker, R. G.; Nutting, J. ISI Special Report. 1959, No. 64, p. 1.
- 8) Balliger, N. K.; R. W. K. Honeycombe, Metall. Trans. A, 11A, 1980, p. 421.
- 9) 山田克美, 仲道治郎, 佐藤馨. JFE 技報. 2016, no. 37, p. 11.
- 10) 名越正泰, 河野崇史, 佐藤馨. JFE 技報. 2006, no. 13, p. 25.
- 11) Nagoshi, M.; Aoyama, T.; Tanaka, Y.; Ishida, T.; Kinoshiro, S.; Kobayashi, K. ISIJ Int. 2013, vol. 53, p. 2197.

- 12) 多田雅毅, 小島克己, 淡路谷浩, 名越正泰, 中丸裕樹. 鉄と鋼. 2014, vol. 100, p. 1530.
- 13) 城代哲史, 石田智治, 猪瀬匡生, 藤本京子. 鉄と鋼. 2013, vol. 99, p. 362.
- 14) 田中裕二, 山田克美, 船川義正, 佐藤馨. 鉄と鋼. 2012, vol. 98, p. 84.
- 15) 山田克美, 仲道治郎, 佐藤馨, 安永和史, 大尾岳史, 松村晶. 鉄と鋼. 2012, vol. 98, p. 469.
- 16) 安原久雄, 佐藤馨, 田路勇樹, 大沼正人, 鈴木淳市, 友田陽. 鉄と鋼. 2010, vol. 96, p. 545.



田中 裕二



城代 哲史



仲道 治郎