

高精度 FE-EPMA と拡散律速型変態ソフトによる 2 相域焼鈍中の鋼中炭素の分配挙動の解析

山下 孝子*

1. 緒 言

近年、自動車部材に多く用いられている高張力鋼板(ハイテン)に代表される高強度高延性鋼材は、強度と延性の両方を向上させる必要がある。それには、強度を担うマルテンサイトやベイナイトなど硬質相による鋼の生地そのものの高延性化と、残留オーステナイト相による加工誘起変態を利用した伸びの向上の両方の活用が必須である。さらに、マルテンサイトやベイナイトおよび残留オーステナイトを活用して特性向上を図る場合、それぞれの相の形成機構を解明する必要があるが、それには、これら組織と炭素の分配挙動の関係を解析することが重要である。しかしながら、現状の分析手法では、測定中における試料表面に蓄積する炭化水素の汚染(カーボンコンタミネーション、以下コンタミと称す)の影響により、鋼の組織に対応した微小領域の微量炭素の定量は不可能である。

そこで、著者らはこれらの問題を解決すべくコンタミを大幅に低減させるための特殊仕様を組み込んだ、独自の電界放出型(Field Emission: 以下 FE と略す)電子銃を搭載した電子線プローブ X 線マイクロアナリシス(EPMA): FE-EPMA を開発した。開発した装置は、従来装置では点分析でも 0.1% 程度に留まっている炭素の定量下限を、二次元分布評価の場合でも 0.01% に維持できる世界初の FE-EPMA となった。本装置: C アナライザーにより、鋼板中の組織に対応した炭素量の二次元分布(C 定量マッピング)を世界で初めて可視化することに成功した⁽¹⁾。

一方、鋼の相変態は炭素と他の合金元素の拡散速度が極端に異なり、局所平衡あるいはパラ平衡で相変態が進行するケースが多いと考えられる。局所平衡の理論解析については、1970年代に精力的に研究されたが⁽²⁾⁻⁽⁴⁾、当時は 3 元系あるいは 4 元系の鉄基合金を γ 化後、冷却して 2 相域で保持した試料を EPMA など線分析して相分配を測定していた。これらの研究は十分に溶体化を実施した粗大な結晶粒を対象とし、しかも置換型元素の分配を観察できる Partition Local

Equilibrium (PLE) モードで変態が進行する時間まで保持したものが多く、DP 鋼をはじめとする実用鋼で用いられる短時間焼鈍における変態挙動の解析例はほとんどない。

そこで、著者らは Fe-C-Si-Mn 4 元系のモデル合金を用いて、溶体化後 $\alpha + \gamma$ 2 相域で比較的短い等温保持後の組織を凍結した試料を作製した。それらを、C アナライザーを用いて元素分配挙動を測定するとともに、局所平衡を前提とした拡散律速型変態解析ソフト DICTRA⁽⁵⁾ (Diffusion Controlled TRAnsformation) を用いて相変態挙動を解析し、特に C の分配挙動について比較した。

2. C アナライザーの測定精度⁽¹⁾

従来、鋼中の定量分析に用いられてきた EPMA は、測定時に試料表面に蓄積する炭素汚れ、すなわちコンタミのために、炭素の定量評価が困難である。これまでは研磨など試料前処理で試料表面に残存する汚れを極力低減することや、測定室内の試料直上に液体窒素の冷却トラップを設置することで、測定中に蓄積するコンタミを低減して C を測定してきたが、従来装置では点分析でも 0.1% 程度の炭素分析しかできなかった。そこで、著者らは上記コンタミを大幅に低減させる特殊仕様を組み込んだ独自の FE-EPMA を製作することを試みた。

本装置におけるコンタミ低減・抑制技術は、(1) 試料周辺のヒドロカーボン除去: 試料室および試料準備室へのプラズマクリーナー装着、液体窒素トラップ装備、(2) 測定中の試料周辺へのヒドロカーボン蓄積抑制: 試料温度を 100°C に保持できる FE-EPMA 用加熱ステージの使用、(3) 高感度化による測定時間の大幅削減: 炭素用分光結晶を 3 台併用、の 3 点である。

まず、測定室内の試料へのプラズマ照射によるコンタミ削減は、検出器先端の有機膜にダメージを与えるため EPMA に装備した実績がなかった。そこで、プラズマによる EPMA 検出器へのダメージを避けるために検出器前に保護板を設置し、照射時に検出器先端が露出しないように改造し

* JFE スチール(株)スチール研究所; 主任研究員(〒260-0835 千葉県中央区川崎町 1 番地)
Analysis of Carbon Partitioning during Intercritical Annealing in a Low Carbon Steel by High Accuracy FE-EPMA and Calculation of Diffusion Controlled Transformation; Takako Yamashita (Steel Research laboratory, JFE Steel Corporation, Chiba)
Keywords: phase transformation, local equilibrium, paraequilibrium, phase diagram, thermodynamics, high tensile steel, intercritical annealing
2018年 5月 7日 受理 [doi:10.2320/materia.57.435]

た。しかしながら、プラズマ照射だけでは電子線照射時間増加とともに、その効果はなくなりコンタミが蓄積する。そこで、2点目の技術として、EPMAでは初となる加熱ステージを作製した。さらに、信号強度を増加させて短時間で分析を終了すればコンタミ蓄積前に測定を完了できると考え、炭素用の分光結晶(LDE6H)を通常1台のところを3台搭載した。開発装置のコンタミ削減技術概要を図1に示す。

開発したCアナライザーを用いて、炭素量が既知の試料を定量した値と、測定日も複数でその都度試料前処理を再調整して合計13回測定したときの再現性による定量精度(標準偏差)および検量線を図2に示す。図より、Cアナライザーの炭素定量は、C = 0.001から0.68 mass%の範囲で0.003 mass%以下の定量精度であることが明らかになった。

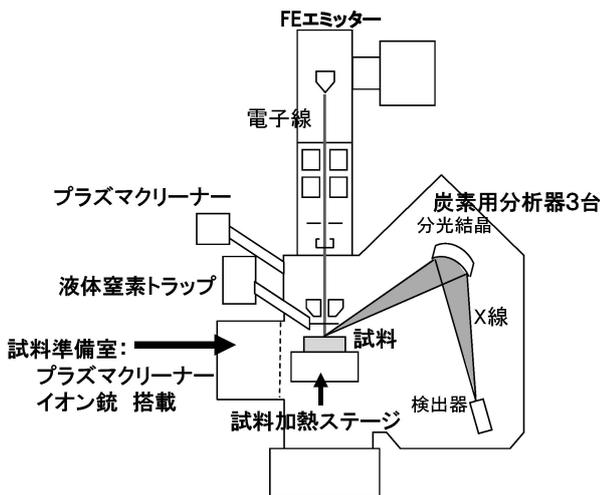


図1 Cアナライザーに搭載したコンタミ削減技術。

3. DICTRA 計算結果とCアナライザー分析値との比較

(1) 実験

用いた供試材は実験室で真空溶解した後熱延、冷延したFe-0.15C-2.0Si-1.5Mn(mass%)またはFe-0.20C-2.0Si-1.5Mn(mass%)のモデル鋼で、熱処理条件を図3に示す。950°Cで γ 単相にした後、二相域の750°Cまたは800°Cで15~1800 s保持後水冷した試料のL断面を鏡面研磨し、CアナライザーにてCの定量ライン分析を実施した。Cアナライザー測定条件は加速電圧7kV、照射電流 5×10^{-8} Aで統一し、ビーム径最小(Focused)とした。これらの条件で、Cの定量ライン分析またはマッピング分析を実施した。なお、CアナライザーによるCの定量方法は、Fe-C合金標準試料を用いた検量線法を用いた。

(2) DICTRA 計算方法

本研究における拡散シミュレーションにはDICTRAを用いた。DICTRAは局所平衡を前提として拡散方程式を解くソフトウェアであるが、拡散を伴う界面の移動や均質化などの諸現象を広く計算できるように複数のモデルが用意されている⁽⁶⁾。

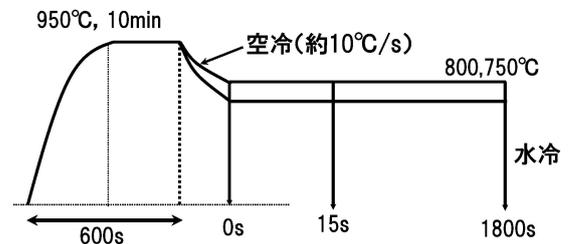


図3 Fe-C-Si-Mnモデル鋼の2相域焼鈍熱処理条件。

化学分析値	Cアナライザー (mass%)	
	定量値	標準偏差
0.000	0.002	0.003
0.089	0.089	0.002
0.188	0.179	0.001
0.281	0.283	0.003
0.460	0.472	0.003
0.680	0.674	0.003

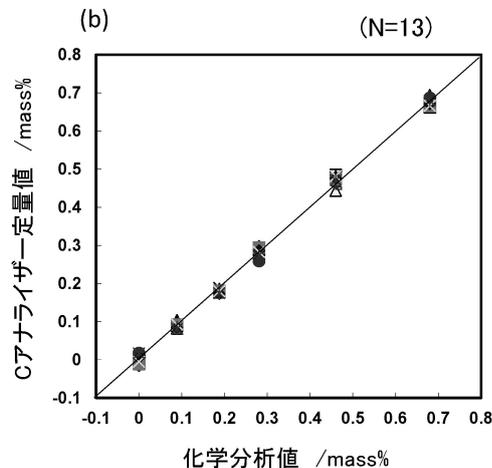


図2 鋼認証試料中炭素量の(a)Cアナライザー定量値標準偏差および(b)検量線。

用いた熱力学データベースは TCFE7, 拡散データベースは MOB2 で, これらの試料の初期組織の結晶粒径が比較的大であることからセルの形状は矩形として, 時間経過とともに γ 相セルの左側から α 相が成長するように設定した. さらに, 計算を核生成を取り扱わない拡散現象に限定するために, セルの左側にあらかじめ非常に薄い (1×10^{-9} m 幅) α 相を設定した. セル全体の長さは γ 相平均粒径の1/2の10 μm とし, 750°Cおよび800°Cでの等温変態を1800 s まで計算した.

(3) 計算結果と実験結果の比較

DICTRA の計算結果の一例として, Fe-0.15%C-2.0%Si-1.5%Mn モデル鋼の750°Cと800°C焼鈍時における α 相分率時間変化を図4(a), (c)に示す. また, 0, 15, 1800 s 後のCのプロファイル計算結果を図4(b), (d)に示す.

これらの計算結果で γ 相中の炭素量が一定となる1800 s 保持した複数の試料を用いて, Cアナライザによる相中心部の炭素濃度と DICTRA の計算結果を比較した. 結果を図5に示す. 結果より, DICTRA の計算結果は定量精度の高いCアナライザの測定結果とよく一致することがわかった. 比較のために, 液体窒素冷却トラップと炭素分析用分光器1台を使用した従来FE-EPMAの測定結果も合わせて載せているが, 従来のFE-EPMAでは炭素分析値のばらつきが非常に大きいことが明らかになった. それに対してCアナライザは, 1点の測定点に2-3試料のデータが重なっており, 再現性よく同じ定量結果を示すことがわかる.

以上より, 拡散律速変態を前提とした DICTRA の計算は, 変態初期における NPLE 領域の炭素分配挙動も推定で

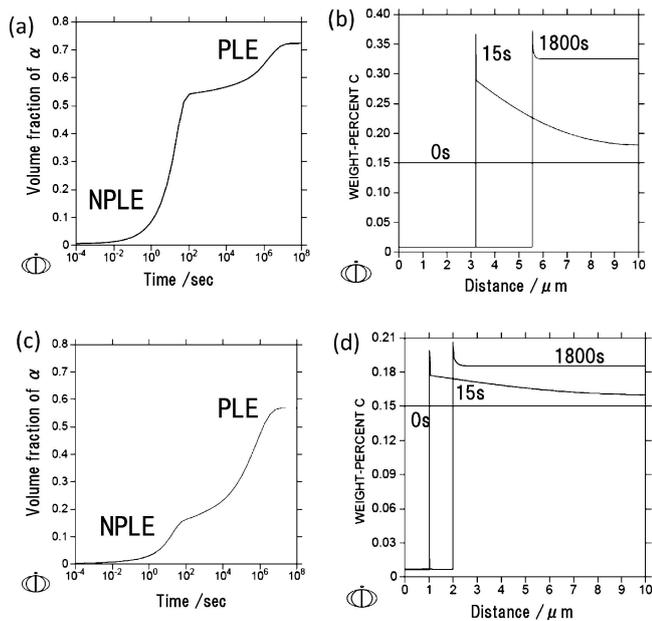


図4 Fe-0.15C-2Si-1.5Mn (mass%)モデル鋼750°C保持時の(a) α 相率, (b)Cプロファイル, 800°C保持時の(c) α 相率, (d)Cプロファイル DICTRA 計算結果.

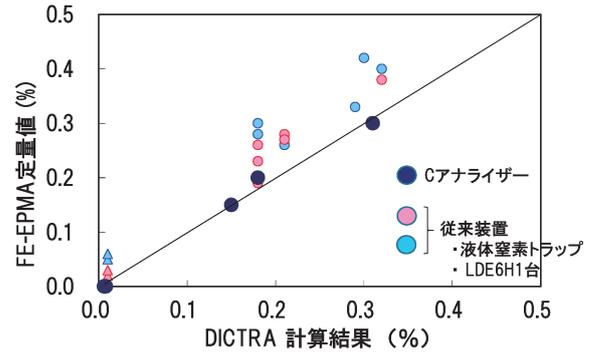


図5 Fe-0.15C-2Si-1.5Mn (mass%)モデル鋼の750°Cおよび800°C 1800 s 保持後の DICTRA 計算結果と FE-EPMA による C 定量値との比較.

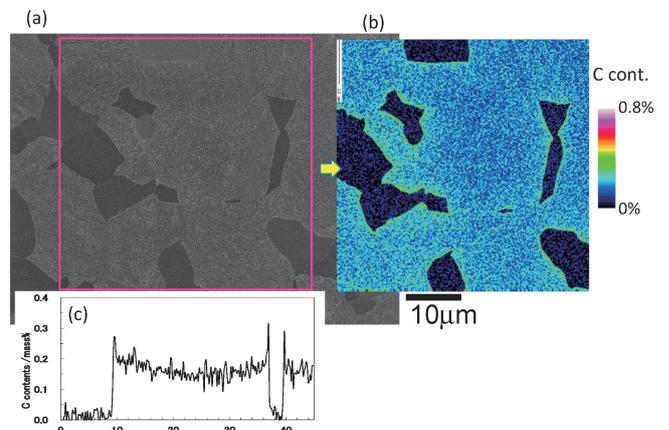


図6 Fe-0.15C-2Si-1.5Mn (mass%)モデル鋼750°C, 15 s 保持後試料の(a)組織と(b)CアナライザによるC定量マッピングおよび(c)中心部のライン分析結果.

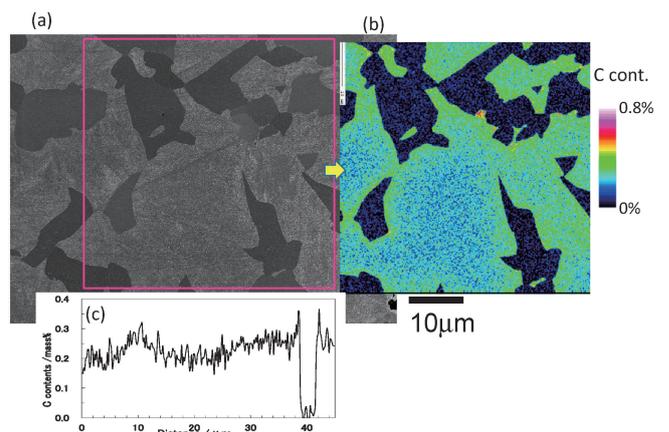


図7 Fe-0.20C-2Si-1.5Mn (mass%)モデル鋼の750°C, 15 s 保持後試料の(a)組織と(b)CアナライザによるC定量マッピングおよび(c)中心部のライン分析結果.

