

低炭素鋼におけるナノ合金炭化物の相界面析出におよぼす諸因子の影響解明

張 咏 杰*

1. はじめに

相界面析出とは、通常の過飽和固溶体からの時効析出と異なり、V, Nb, Tiなどの強炭化物生成元素を含む鋼がフェライト変態時に移動するフェライト/オーステナイト(α/γ)界面で合金炭化物が繰り返し核生成する現象であり、典型的な組織は α/γ 界面に平行なシート上に析出物が配置するものである。1960年代に発見されて以来⁽¹⁾、その生成メカニズムなどについて、透過型電子顕微鏡(TEM)観察を中心に研究が広く行われてきた⁽²⁾。その後は一旦落ち着いたが、2000年代冒頭にJFEスチール社は高強度と優れた穴広げ性を両立したTi, Mo複合添加熱延鋼板(Nanoハイテン)を開発し、その強化の主因である相界面析出現象が近年再び注目を集めるようになった⁽³⁾。

相界面析出により生成したB1型の合金炭化物(MC)はナノレベルのサイズを有し、約300 MPa程度まで強化に寄与することができる⁽⁴⁾と報告されている。Orowan型の硬質粒子として、析出物の分布をより微細に制御することでさらなる高強度を得ることが可能である⁽⁵⁾。その影響因子として、これまで相変態の温度⁽⁶⁾や合金組成⁽⁷⁾など工業プロセス的なパラメータに関する研究が多いが、析出物の核生成サイトとなる相界面の整合性や移動速度、さらに局所的な化学組成など本質的な因子の影響は未だに不明であった。

そこで筆者は、近年金属材料の組織解析に活用されており、サブナノレベルの空間分解能かつ優れた質量分解能を持つ三次元アトムプローブ(3DAP)⁽⁸⁾を用いることで、低炭素鋼における相界面析出の分布におよぼす諸因子の影響を解明することに取り組んできた。本稿では、その一部を紹介する。

2. 実験方法

本研究で用いた合金の組成を表1に示す通りである。Fe-0.1C-1.5Mn-0.05Si-0.4V(mass%)をベース組成として、VやC, Mn, Siの添加量をそれぞれ変化させることで析出の駆動力と相界面の移動速度(α の成長速度)を調整した合金を比較材として用いた。Mnの凝固偏析を1423 K, 345.6 ksの均質化処理で除去した各合金から、10 mm×5 mm×3 mmの熱処理試験片を切出した。各合金におけるバナジウム炭化物(VC)が固溶する1323 K~1473 K, 0.6 ksで溶体化処理を行い、 γ 粒径を~200 μm で揃えた。その後、試料をソルトバスで873 K~993 Kの温度域において60 sからの各時間で等温保持した後、水冷で組織を凍結した。得られた変

表1 本研究で用いた合金の化学組成(mass%)

	C	Mn	Si	V	Nb	Ti	N
0.1C	0.08	1.50	0.05	<0.003	<0.003	<0.002	0.0009
0.1C-0.1V	0.08	1.51	0.05	0.10	<0.003	<0.002	0.0007
0.1C-0.2V	0.08	1.50	0.05	0.20	<0.003	<0.002	0.0008
0.1C-0.4V (Base)	0.07	1.49	0.05	0.43	<0.003	<0.002	0.0010
0.2C-0.4V (High C)	0.17	1.47	0.05	0.41	<0.003	<0.002	0.0011
0.1C-0.4V (Low Mn)	0.07	0.69	0.05	0.43	<0.003	<0.002	0.0011
0.1C-0.4V (High Si)	0.07	1.30	0.41	0.43	<0.003	<0.002	0.0011

* 東北大学金属材料研究所 金属組織制御学研究部門; 助教(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)
Effects of Various Factors on Interphase Precipitation of Nano-Sized Alloy Carbides in Low-Carbon Steels; Yongjie Zhang (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)
Keywords: *interphase precipitation, alloy carbide, alloying element, atom probe tomography, steel*
2020年1月14日受理[doi:10.2320/materia.59.260]

態組織を光学顕微鏡で観察を行い、VCの析出による強化をビッカース硬度(9.8N)またはナノインデンテーション(500 μN)を用いて評価した⁽⁹⁾。また、部分変態材について電子線後方散乱回折法(EBSD)測定を行った後、水冷で生成したマルテンサイトの方位から γ の方位を再構築し⁽¹⁰⁾、 α/γ 相界面の整合性を α/γ 間の結晶方位関係が Kurdjumov-Sachs (K-S)関係からのずれ角($\Delta\theta$)を用いて評価した。その後、集束イオンビーム(FIB)を用いて特定の α 粒から三次元アトムプローブ(3DAP)用の針状試料を作製し、VC相界面析出の分布解析を行った。

3. α/γ 結晶方位関係の影響

相界面析出におよぼす α/γ 結晶方位関係の影響を、0.1C-0.4Vのペース合金を用いて調査した。図1に各温度1.8 ksで等温変態した試料の光顕組織を示す⁽¹¹⁾。高温の993 Kにおいて、等軸粒界 α (GBF)のみが生成しており(図1(a))、温度の低下に伴いウィドマンシュテッテン α (WF)やベイニティック α (BF)に変化している様子が見られる(図1(b)(c))。各試料において一部未変態の部分はマルテンサイト(M(γ))として存在するが、ほぼ α 単相組織になっていることがわかる。図1(d)に各温度1.8 ks変態材のビッカース硬さを示しており、いずれの温度においても破線で示された0.1C合金におけるVCフリーの α よりも顕著に硬くなっている。また、GBFが支配的に生成した高温において温度の低下につれて硬さが上昇するが、 α の形態がWF/BFに変化すると軟化が起り、923 Kにおいて最高硬さが得られた。

図2(a)(b)に923 K, 60 sの部分変態材の α 方位マップと対応する001bcc極点図を示す⁽⁹⁾。旧 γ 粒界(PAGB)からGBFとWF両方生成しており、WFの方位はマルテンサイ

トの方位とはほぼ一致していることから、 γ に対してK-S関係を持って成長していることが明白である。一方、GBFの方位はマルテンサイトから大きくずれており、K-S関係を持たないことがわかる。両者に対して定量解析を行った結果、K-S関係からのずれ角($\Delta\theta$)はそれぞれ0.8°と19.2°であることが確認された。図2(c)(d)に3DAP測定で得られたVの原子マップを示しており、粒子状のものはVとCの濃化領域、つまりVCの析出物を表している⁽¹²⁾。WFには析出物がほとんど存在しないのに対して、GBFには高密度のVCが平行なシート上に並んでおり、相界面析出が生じていることが明らかとなった。

同様の解析を複数の α 粒に対して行った結果を図3にまとめており、それぞれ3DAP解析で得られたVCの数密度、平均半径とナノインデンテーションで測定した α 粒のナノ硬さが $\Delta\theta$ に対する変化を示す⁽¹³⁾。 $\Delta\theta$ が5°以上の場合にはVCの数密度はほぼ一定であるが、5°以下では著しく低下する(図3(a))。一方、 $\Delta\theta$ がVCのサイズにおよぼす影響は比較的小さく(図3(b))、その結果ナノ硬さも数密度と同様な $\Delta\theta$ 依存性が見られる(図3(c))。 $\Delta\theta$ が5°以下で相界面析出が起りにくい理由として、移動する α/γ 相界面におけるVの動的偏析が、K-S関係に近づくことで界面整合性の改善により抑制されるためであると考えられる⁽¹⁴⁾。

以上の結果より、図1に示した温度の低下に伴った軟化は、変態組織が γ に対してK-S関係を持たずに成長するGBFから、K-S関係を持つWFやBFへ変化することでVCの相界面析出が起らなくなるためであると考えられる。合金炭化物の相界面析出を利用した低炭素鋼の高強度化では、K-S関係を持たない整合性が悪い α/γ 界面が析出物の微細分散に必要であることが明らかとなった。

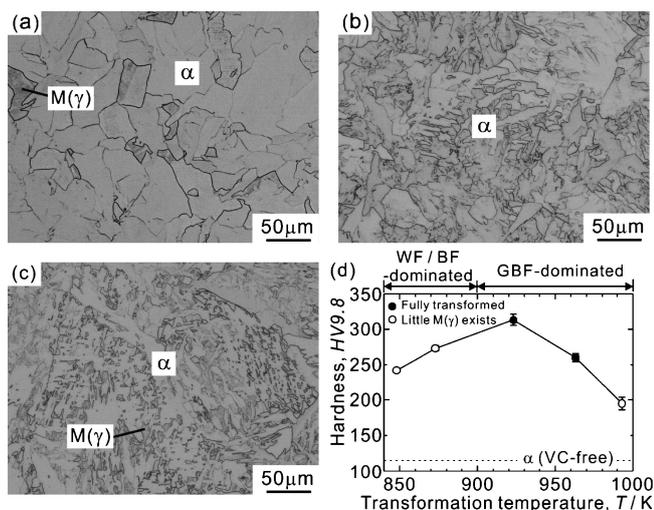


図1 0.1C-0.4V合金の等温変態組織：(a)993 K, 1.8 ks；(b)923 K, 1.8 ks；(c)873 K, 1.8 ks。(d)1.8 ks変態材(ほぼ変態完了)の硬さの変態温度依存性⁽¹¹⁾。M(γ)は水冷中未変態 γ から生成したマルテンサイトを表す。

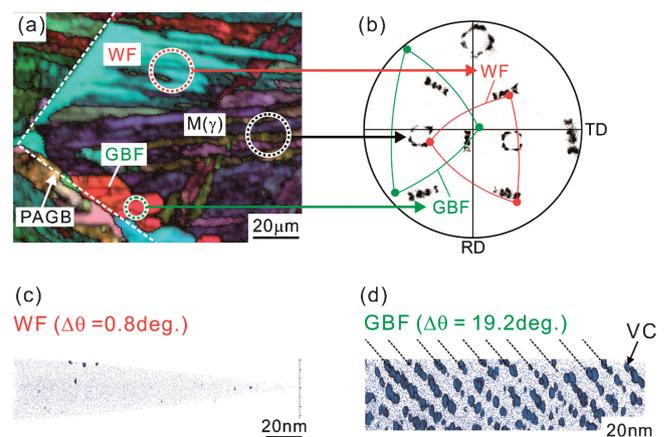


図2 0.1C-0.4V合金の923 K, 60 s変態材の(a) α 方位マップ、(b)001bcc極点図、(c)WFおよび(d)GBFの三次元V原子マップ⁽⁹⁾。PAGBやWF、GBFはそれぞれ旧 γ 粒界、ウィドマンシュテッテン α 、粒界 α を表しており、 $\Delta\theta$ は α/γ 間の結晶方位関係がK-S関係からのずれ角である。(オンラインカラー)

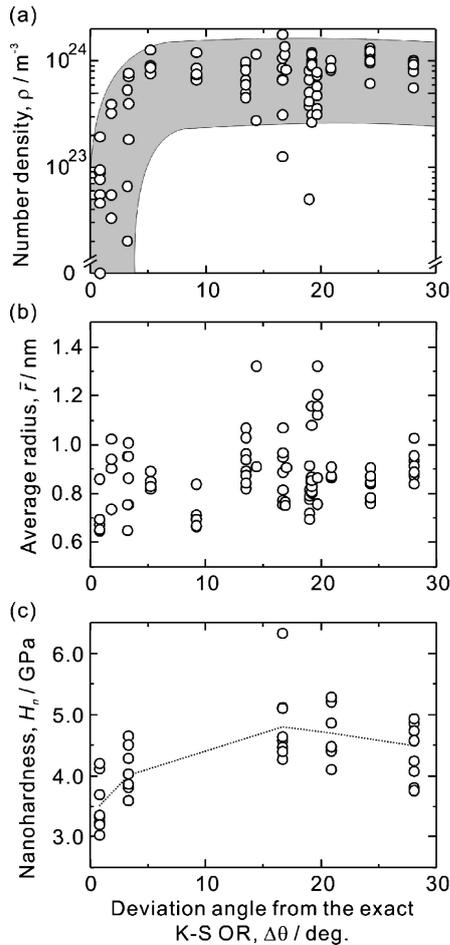


図3 0.1C-0.4V 合金の 923 K, 60 s 変態材における VC 析出物の (a) 数密度, (b) 平均半径および (c) α 粒のナノ硬さの $\Delta\theta$ 依存性⁽¹³⁾.

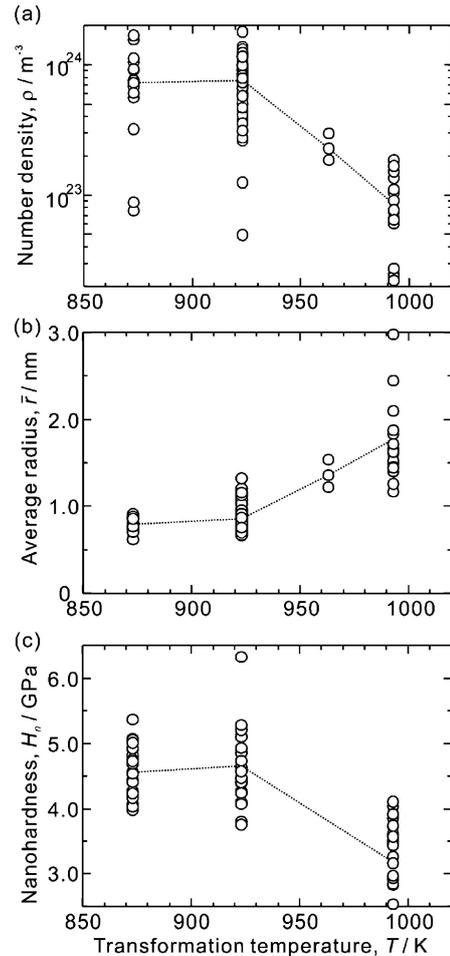


図4 0.1C-0.4V 合金の 60 s 変態材において, K-S 関係を持たない α 粒における VC 析出物の (a) 数密度, (b) 平均半径および (c) ナノ硬さの変態温度依存性⁽¹¹⁾.

4. 界面の移動速度と析出駆動力の影響

相界面析出におよぼす界面の移動速度と析出駆動力の影響を, 合金組成および変態温度を変化させることで調査した. 前節で述べた α/γ 結晶方位関係の影響をなくすため, 試料間の比較を K-S 関係を持たない α 粒 ($\Delta\theta$ が 5° 以上) のみに対して行った. 3DAP 測定より得られた原子マップについては, 以前の報告⁽¹¹⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾を参照されたいが, ここでは VC の分布を定量評価した結果のみについて紹介する.

図4に0.1C-0.4V合金におけるVC相界面析出の数密度, 平均半径とナノ硬さの変態温度依存性を示す⁽¹¹⁾. 過去の報告⁽⁶⁾⁽⁷⁾と同様に温度の低下につれて数密度の上昇とサイズの減少といった分布の微細化(図4(a)(b)), また析出強化の増加による硬度の上昇が見られる(図4(c)).

図5に0.1C-0.4V合金に加えて高Cおよび低V合金の解析結果により, VC相界面析出の分布におよぼすCおよびV添加量の影響を示す⁽¹⁴⁾. 0.4Vを添加した合金において, C添加量を0.1から0.2まで増やしてもVCの分布がほとんど変化しないことがわかる(図5(a)). 一方, 0.1Cを添加した合金においては, V添加量を0.4から減らすとVCの数密度が

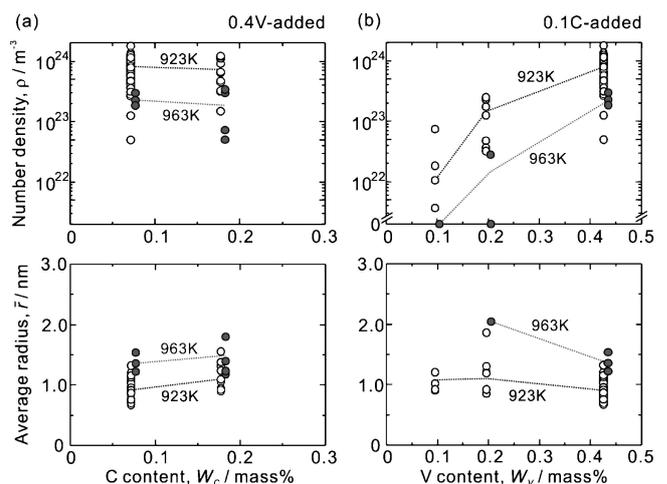


図5 各合金の 60 s 変態材において, K-S 関係を持たない α 粒における VC 析出物の数密度, 平均半径の (a) C 添加量および (b) V 添加量依存性⁽¹⁴⁾.

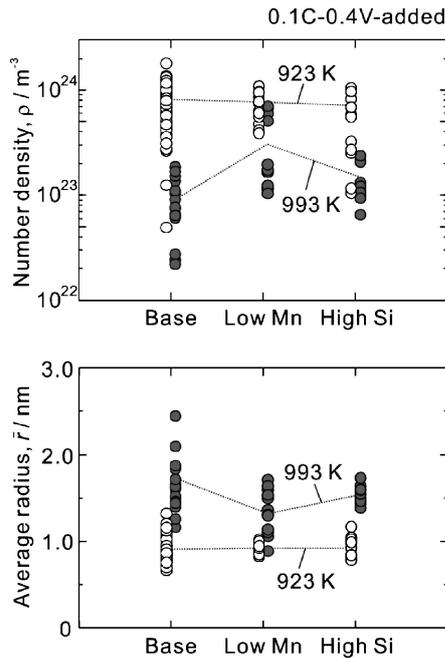


図6 各合金の60 s変態材において、K-S関係を持たない α 粒におけるVC析出物の数密度，平均半径のMn，Si添加量依存性⁽¹⁵⁾。

著しく低下し，サイズが大きくなる傾向がある(図5(b))。これらの変化は963 Kおよび923 K両方において見られ，0.1C-0.1V合金の963 K変態材においてはVCの相界面析出が生じていないことは特筆すべき点である。また，図5より0.1C-0.4V以外の合金においても，前述の温度依存性が確認できる。

図6にVC相界面析出におよぼすMnおよびSi添加量の影響を示す⁽¹⁵⁾。993 Kにおいて0.1C-0.4Vのベース合金よりもMn量が低いまたはSi量が高いほど，VCの分布が微細になることがわかる。一方，923 KにおいてはMnとSi添加量の影響がほとんど見られない。

これまで述べたVC相界面析出の分布におよぼす諸因子の影響を，本質的には相界面の移動速度および局所的な化学組成の変化によるものであると考えることができる。界面組成によってVC核生成の駆動力が決められ，相界面でVCが核生成できる時間は α の成長速度によって影響される。各変態材における平均の α 成長速度は，旧 γ 粒界から生成した α 粒の最大厚さから見積もることができるが，相界面におけるVC核生成の駆動力は， α/γ 間に局所平衡が成り立つと仮定するとVとCの化学ポテンシャルから定量評価できる⁽¹⁴⁾。

図7に示した解析結果から，各合金における α の成長速度が α 変態の駆動力および律速過程であるC拡散のバランスで，中間の温度において最大となることがわかる(図7(a))⁽¹⁶⁾。また，0.1C-0.4V合金と比べてMn量の低下とSi量の増加によって速くなり，V量の低下とCの増加によって遅延されることが確認された。前者は低Mn量または高Si量で γ に対する α 相安定性の増加，また後者はVにより

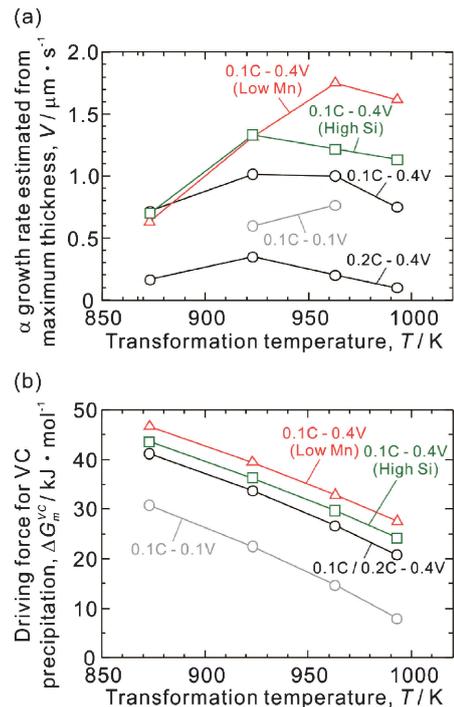


図7 各変態材における(a) α 粒の最大厚さから見積もった α の成長速度および(b) α/γ 間の局所平衡組成から見積もったVC相界面析出の駆動力⁽¹⁵⁾。(オンラインカラー)

Cが完全に消費されずにソフトインピンジメントの発現でそれぞれ理解できる⁽¹⁷⁾。一方，VC相界面析出の駆動力については低温ほど大きくなるが，VよりもCが過剰になる場合にはC量に依存せず，低Mn量または高V，Si量ほど大きくなることがわかる(図7(b))。これは，変態温度の低下および合金元素添加量の変化による α/γ 相平衡でVとCの化学ポテンシャルの変化で説明できる⁽¹⁵⁾。

以上を踏まえ，各試料で相界面析出より生成したVCの分布を， α の成長速度とVC析出の駆動力に対してそれぞれプロットした結果を図8にまとめる⁽¹⁵⁾。全体的な傾向として，明瞭な成長速度依存性が確認できず(図8(a))，分布と析出駆動力の間に非常に良い相関が見られ，駆動力が大きくなるにつれてVCが高密度かつ微細に分散できることが明らかとなった(図8(b))。成長速度依存性が弱い理由として， α 変態時に移動する α/γ 相界面における合金炭化物の核生成kineticsが極めて速く，本研究で議論している相界面の移動速度が速くても十分に核生成できるためであると考えられる⁽¹⁵⁾。

以上の結果より，変態温度や合金組成の調整で析出駆動力を変化させることで，相界面析出ナノ合金炭化物の分布を制御することが可能であり，特性の改善も期待できる。

5. おわりに

本稿では，低炭素鋼における相界面析出の影響因子という

