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

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/y) 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/y 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⁾.

1. はじめに

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 することができると報告されている⁽⁴⁾. 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

張

脉

杰*

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1423K,345.6ks 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1323K~1473K,0.6ksで溶体化処 理を行い、 γ 粒径を~200 μ m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%).

	С	Mn	Si	V	Nb	Ti	Ν
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
$\substack{0.2C-0.4V\\(High\ C)}$	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 μ N)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/y 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のベ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 すると軟化が起こり、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 y 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 トの方位とほぼ一致していることから、y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 は比較的に小さく(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 面析出が起こりにくい理由として,移動する α/y 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 y 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 の相界面析出が起こ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/y 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 y 粒界, ウィドマンシュテッ テン α, 粒界 α を表しており, Δθ は α/y 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 Δθ 依存性⁽¹³⁾.

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⁾.



図5 各合金の60s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⁾.993K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,923K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/y 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 y 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/y 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 なるのにつれて 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 速度が速くなっ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



図 8 各変態材における相界面析出で生成した VC 析出 物の分布の(a)α成長速度および(b)析出駆動力の 依存性⁽¹⁵⁾.(オンラインカラー)

従来からの課題を、3DAP などの先端技術を用いることで定 量的な調査を行い、これまでに得られた知見を紹介させてい ただいた. 今後は相界面析出で生成するナノ合金炭化物の分 布をより微細に分散させ、工業的にその析出強化をさらに有 効利用するためには、合金設計または熱処理条件の制御によ る α/γ 方位関係のランダム化や析出駆動力の増加などを検 討していく必要がある.

この度研究紹介の機会をいただき,関係者の皆様に深く御 礼申し上げる.本稿で述べた内容は著者の博士論文の一部で あり,恩師である東北大学金属材料研究所 古原忠先生,宮 本吾郎先生の御指導のもとに遂行され、ここに深く感謝申し 上げる.本研究は JST-CREST 研究領域「元素戦略を基軸 とする物質・材料の革新的機構の創出」における研究課題 「軽元素戦略に基づく鉄鋼材料のマルチスケール設計原理の 創出」(平成23~27年度), また JSPS 特別研究員奨励費 (14J02944, 平成26~28年度))の支援を受けて行われた成果 の一部である.本紙面を借りて、心より御礼申し上げる.

文 献

- (1) W. B. Morrison: J. Iron Steel Inst., 201(1963), 317-325.
- (2) R. W. K. Honeycombe: Metall. Trans. A, 7(1976), 915-936.
- (3) Y. Funakawa, T. Shiozaki, K. Tomita, T. Yamamoto and E. Maeda: ISIJ Int., 44(2004), 1945-1951.
- (4) N. Kamikawa, K. Sato, G. Miyamoto, M. Murayama, N. Sekido, K. Tsuzaki and T. Furuhara: Acta Mater., 83(2015), 383-396.
- (5) T. Gladman: Mater. Sci. Technol., 15(1999), 30-36.
- (6) T. Sakuma and R. W. K. Honeycombe: Met. Sci., 18(1984), 449 - 454
- (7) A. D. Batte and R. W. K. Honeycombe: J. Iron Steel Inst., 211 (1973), 284-289
- (8) K. Hono, D. Raabe, S. P. Ringer and D. N. Seidman: MRS Bull., 41 (2016), 23-29.
- Y.-J. Zhang, K. Shinbo, T. Ohmura, T. Suzuki, K. Tsuzaki, G. (9)Miyamoto and T. Furuhara: ISIJ Int., 58(2018), 542-550.
- (10) G. Miyamoto, N. Iwata, N. Takayama and T. Furuhara: Acta Mater., 58(2010), 6393-6403.
- (11) Y.-J. Zhang, G. Miyamoto, K. Shinbo, T. Furuhara, T. Ohmura, T. Suzuki and K. Tsuzaki: Acta Mater., 84(2015), 375 - 384
- (12) Y.-J. Zhang, G. Miyamoto and T. Furuhara: Micros. Microanal., 25 (2019), 447-453.
- Y.-J. Zhang, G. Miyamoto, K. Shinbo and T. Furuhara: Scr. Mater., 69 (2013), 17-20.
- (14) Y.-J. Zhang, G. Miyamoto, K. Shinbo and T. Furuhara: Acta Mater., 128(2017), 166-175.
- (15) Y.-J. Zhang, G. Miyamoto, K. Shinbo and T. Furuhara: Acta Mater., 186(2020), 533-544.
- (16) M. Hillert: Metall. Trans. A, 6(1975), 5-19.
- (17) H. I. Aaronson and H. A. Domian: Trans. AIME, 236(1966), 781-796.



東北大学大学院工学研究科 博士課程修了 2014年4月-2016年9月 日本学術振興会 特別研究 員 DC1 専門分野:鉄鋼材料の組織制御 ◎三次元アトムプローブを用いた鉄鋼材料の組織解析 に関する研究に従事. ****************

張 咏杰