

炭素鋼中における複合析出物の析出挙動

齊藤元貴*

1. はじめに

この度は、第30回日本金属学会奨励賞をいただき、改めて関係者の皆様に感謝申し上げます。また、このような寄稿の機会をいただき大変光栄に存じます。これまで私は、ナノ材料をはじめとする機能性材料の合成や電子顕微鏡による構造解析に取り組んできました。最近、鉄鋼材料中の微細析出物の析出挙動解明に取り組んでおります。この分野では、歴史的に多くの研究が既になされており、偉大な研究者の方々がおられる中ではございますが、本稿では、炭素鋼中の複合析出物の析出メカニズムについて、最近得られた知見をご紹介します。

2. 炭素鋼の組織制御と析出物

炭素鋼は自動車や建設機械の部品等に多く用いられており、これらの結晶粒組織制御のため、鋼中に合金元素を微量添加し(マイクロアロイング)、熱処理によりこれらを微細なピン止め粒子として分散析出させる方法が有効である⁽¹⁾⁻⁽³⁾。代表的な析出物として、AlN、Nb(C,N)、TiNが挙げられる。近年は、複数の合金元素を組み合わせる多成分のマイクロアロイングが一般的である。この場合、析出した窒化物や炭化物は個別に分布するのではなく、例えば、先に析出した炭化物を核として窒化物が後に析出する等、析出形態はより複雑である。状態図計算や、抽出残さ法による化学分析では、このように複合化した析出形態の推定や分析は困難である。そこで著者らは、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)を用いて、複数の合金元素を微量添加した炭素鋼における微細析出物の析出メカニズムの解明を試みてきた。本稿では、高温浸炭用鋼と

して使用されるJIS SCM420肌焼鋼にAlとNbを添加した鋼を対象とした研究結果を紹介する。

歯車や軸受などの部材は、疲労特性や耐磨耗性の改善のために浸炭焼入れ処理が施される。大型の歯車類は、素材である丸棒を熱間鍛造後、焼ならしによりフェライト・パーライト組織とした後、歯切り、浸炭焼入れ処理を経て製造される。ガス浸炭は炭素の拡散を利用するため時間を要し、例えば1mmの浸炭深さを得るために930°Cでは12時間もの加熱が必要となる。このため、浸炭処理時間の短縮化のため、浸炭温度の高温化が図られており、例えば1050°Cの浸炭温度ではわずか3時間で1mmの浸炭深さが得られる。一方、浸炭温度を高温化すると、結晶粒の粗大化が問題となる。特に、周囲の結晶粒と比べて著しく大きな異常粒の発生は部品精度の悪化や疲労特性、衝撃特性などの機械的特性の低下を引き起こす。高温下での結晶粒の粗大化抑制のため、AlNとNb(C,N)がオーステナイト(γ)粒界のピン止め粒子として利用されている⁽⁴⁾。ピン止め効果をより高めるには、これらの析出物がいつ、どこに析出するかを理解し、熱処理条件を最適化する必要がある。そこで、本研究では、熱間鍛造温度、鍛造後の冷却速度およびその後の焼ならしがAlNおよびNb(C,N)の固溶・析出挙動に与える影響を調査した。さらに、これに伴う浸炭加熱後の γ 粒組織の変化も調査した。

3. 鍛造温度の影響調査

JIS SCM420肌焼鋼にAlを0.035 mass%，Nbを0.032 mass%添加した素材を真空溶解後に直径30mmの丸棒に鍛伸した。この材料に対し熱間鍛造を模擬して、1150°Cまたは1250°Cで1時間加熱し、0.6~0.7°C/minの冷却速度で炉冷した。これらの試料に対し、1070°Cで3時間の焼ならし、1050°Cで5.5時間のガス浸炭の後、油冷した(図1)。

* 名古屋大学大学院工学研究科；助教(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)

Precipitation Behavior of Combined Precipitates in Carbon Steels; Genki Saito(Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

Keywords: precipitate, case hardening steels, carburization, forging temperature, austenite grain size, cooling rate, pinning, combined precipitates, transmission electron microscopy

2021年3月2日受理[doi:10.2320/materia.60.486]

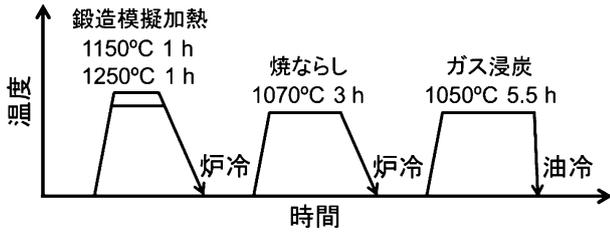


図1 ヒートパターン⁽⁵⁾.

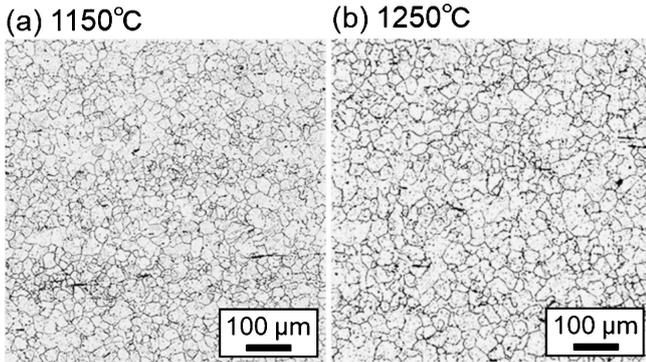


図2 異なる鍛造模擬加熱温度(1150°Cまたは1250°C)におけるガス浸炭後の試料内部の γ 粒組織⁽⁵⁾

図2は、ガス浸炭後の、浸炭表面から離れた試料内部の γ 粒組織をピクリン酸で顕出後に光学顕微鏡で観察した結果である。鍛造模擬加熱温度が高いほど γ 粒が粗大化し、その平均直径は1150°Cでは28 μm 、1250°Cでは36 μm である。焼ならしやガス浸炭の条件が同じであるにも関わらず、鍛造模擬加熱温度の違いが、ガス浸炭後の γ 粒組織に大きく影響する原因として、 γ 粒界をピン止めする析出物の分布に違いがあることが考えられる。そこで、鋼中に存在する析出物のサイズや体積分率をTEMにより分析し、析出物のピン止め力の定量評価を試みた。

4. TEMによる鋼中析出物の分析

鋼中析出物の分析法として、まずカーボン抽出レプリカ法を用いた。この方法は、非水溶媒電解液中での定電位電解により母相の鋼を溶解して析出物を試料表面に露出させた後、カーボン蒸着を行い、得られたレプリカ膜をTEM用のグリッドに回収する方法である。レプリカ試料はTEM観察時に鋼の磁性の影響を受けず、析出物からの電子回折図形の取得やEDS分析が可能である。図3(a)は、1250°C鍛造模擬加熱、焼ならし、ガス浸炭後の試料中の析出物のHAADF-STEM(High-Angle Annular Dark-Field Scanning TEM, 走査透過型電子顕微鏡法の円環状検出器による暗視野法)による観察結果である。この観察法では、像コントラストは原子番号の約2乗に比例するため、より明るいコントラストを持つ部分は、周囲より平均の原子番号が大きいか、より厚い可能性がある。EDS(Energy dispersive X-ray spectroscopy)

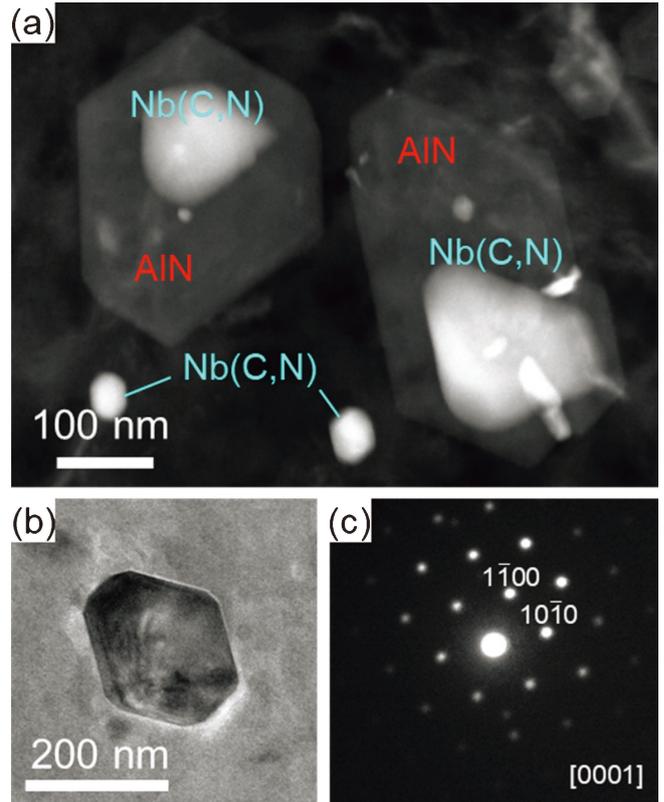


図3 (a)抽出レプリカ法による鋼中析出物のHAADF-STEM観察結果(1250°C鍛造模擬加熱後の試料)、(b)平板状AlNのTEM観察結果、(c)(b)から得られた電子回折図形。

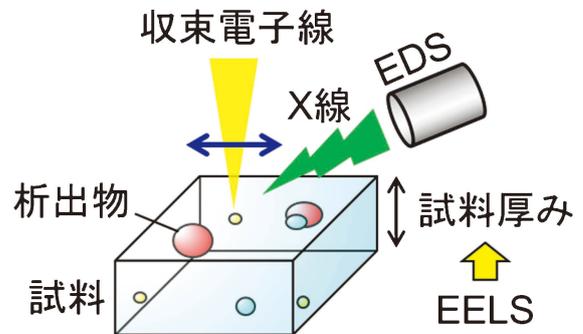


図4 析出物の体積分率の分析方法。

および電子回折による分析の結果、これらの析出物は平板状のAlN、AlN表面に付着し複合化したNb(C,N)、単独で存在するNb(C,N)、と同定された。別の観察位置では、他の析出物と複合化していない単独のTiNも観察された。図3(b)は平板状AlNのTEM観察結果であり、図3(c)に示す電子回折図形の解析から、六角形の平板状に析出したAlNは六方晶のウルツ鉱型の構造を有し、平板の面は(0001)面に対応した。一方、Nb(C,N)とTiNはNaCl型構造であった。

抽出レプリカ法は簡便であり、析出物の結晶構造の同定に有用であるものの、各析出物の体積分率の評価が困難であ

る。そこで本研究では、**図4**に示すように、薄膜試料の厚さをできるだけ正確に評価して観察領域の体積を求め、析出物の体積分率を求めることを試みた。鋼の試料をそのまま薄膜化すると磁性の影響が大きくTEM観察が困難なため、試料を0.5 mm厚の平板状に研磨し、両側にMo板を貼り合わせた後にスライスし、これにMo単孔グリッドを貼り付けて機械研磨、ディンプル研磨を行った後、イオンミリング(Gatan, PIPSII)で鋼部分を薄膜化し、TEM試料を作製した。これにより、ある程度磁性の影響を軽減した薄膜試料を作製できた。次に、各観察位置の試料厚みを電子エネルギー損失分光スペクトル(Electron energy-loss spectroscopy, EELS)により求め、観察領域の体積を算出した。一方、各析出物の長辺と短辺の長さを計測し、円換算直径を求め、析出物の体積を計算した。合計の析出物体積を観察領域の体積で割ることで、析出物の体積分率を計算した。析出物のTEM観察法は当初、HAADF-STEM法を検討したが、Nb(C,N)が母相と近いコントラストを有すること、焼入れ材では回折の影響が大きく析出物を判別できないこと、焼ならし材では炭化物と析出物の区別ができないこと、等の問題があり、各観察位置をSTEM-EDSマッピングした。装置はTitan³ G2 60-300を用い、電流をできるだけ大きくした上で、1.8 μm × 1.8 μm (456 × 456 pixel, 約4 nm/pixel)の領域を200~400秒かけて分析した。

図5は、析出物のSTEM-EDSマッピングによる観察結果を示す。Al, Ti, Nbをそれぞれ別の色で示し、重ねて1枚の画像として示している。1150°C, 1250°CともにAlN-Nb(C,N)複合粒子が観察され、鍛造模擬加熱温度が高いほど複合析出物が粗大化している。一方で、50 nm程度のTiNや、**図中**には示していないが、AlNと複合化していない単独のNb(C,N)も観察された。Thermo-Calcによる状態図計算⁽⁶⁾によると、AlNとNb(C,N)の完全固溶温度はそれぞれ1198°Cと1218°Cである。鍛造模擬加熱前の素材中にはある程度微細な析出物が既に存在しており、1150°Cでは析出物は完全には固溶しないため、未固溶の析出物が多数残り、それらが冷却時に析出するAlNの核形成サイトとなり、微細なAlN-Nb(C,N)複合粒子が高密度に析出すると推察され

る。一方、1250°CではAlNとNb(C,N)が一度完全に固溶した後、冷却速度が0.6~0.7°C/minと遅いため、冷却過程で粗大に析出する可能性がある。これら観察された各析出物のピン止め力の解析を次に試みる。

5. 析出物のピン止め力の計算

析出物によるγ粒界のピン止め力の解析には、Zenerの式⁽⁷⁾やGladmanの式⁽⁸⁾をはじめとする様々なモデルが提唱されている。今回は、複数種類の析出物がγ粒組織に与える影響を定量的に評価するために、以下の式(1)に示されるZenerの式による解析を試みる。

$$R = K \frac{r}{f_v} \quad (1)$$

ここで、 r はピン止め粒子の平均半径、 f_v は体積分率、 R は結晶粒の平均半径、 K は定数で、Zenerモデルでは4/3である。粒子径の異なる複数の析出物が存在する場合は、析出物ごとのピン止め力を計算する必要がある。この場合、ピン止め力 ΔP_{pin} は以下の式(2)のように表される⁽⁹⁾。

$$\Delta P_{\text{pin}} = -\frac{3\sigma}{2} \left(\frac{f_{\text{AlN}}}{r_{\text{AlN}}} + \frac{f_{\text{Nb(C,N)}}}{r_{\text{Nb(C,N)}}} + \frac{f_{\text{TiN}}}{r_{\text{TiN}}} \right) \quad (2)$$

ここで、 f は各析出物の体積分率、 r は各析出物の平均半径である。 σ はγ粒界の界面エネルギーであり、この系では0.5 J/m²の値が多く用いられている⁽¹⁰⁾。

式(2)を用いて各析出物のピン止め力を求めるため、**図5**に示したようなマッピング画像をランダムに30~60視野分析し、析出物の平均径や体積分率を求めた。なお、粒子径が大きいほどTEMによる計測数が減少することや、析出物の形状を楕円体と仮定したことなどにより、求めた体積分率にはある程度の誤差が含まれることに注意を要する。**図6**(a)によると、AlNとNb(C,N)の複合粒子を一つの粒子とみなして計測した平均直径は、鍛造模擬加熱温度が高いほど大きい。一方、TiNは40~50 nmと微細であり、鍛造模擬加熱温度の影響を大きく受けていない。**図6**(b)に示す各析出物の体積分率を見ると、AlNが最も大きな体積分率を持っており、これは平衡状態図の計算結果と符合した。TiNは他の析出物と複合化していないが、Nb(C,N)の多くはAlNと複合化している。**図6**(c)は、計算により得られた各析出物のピン止め力である。AlN-Nb(C,N)複合粒子のピン止め力が最も大きく、TiNの体積分率は小さいが微細なため、比較的大きなピン止め力を持つことがわかる。得られたピン止め力から、Zenerの式を用いてγ粒径を見積り、実験で得られたγ粒径と比較した結果を**図7**に示す。ピン止め力から計算される結晶粒径と実験で観察される粒径が比較的良好一致することがわかる。別な鋼種においても同様の調査を行い、ピン止め力の計算から見積もった結晶粒径が実験値と比較的良好一致すること、およびピン止め力がさらに小さい場合は異常粒成長が生じることが明らかとなっている⁽⁵⁾。

以上の結果から、熱間鍛造前の素材中にはある程度微細な析出物が既に存在し、鍛造加熱温度が高いほどこれらの析出

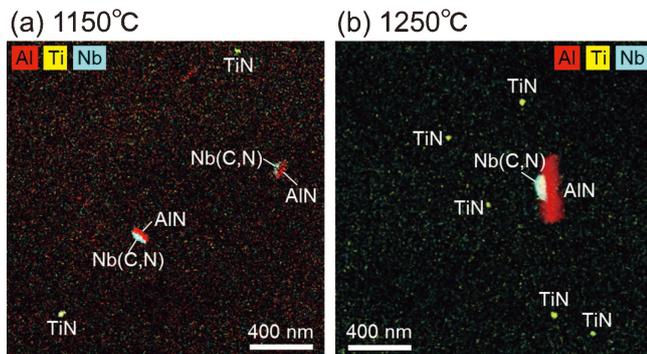


図5 鍛造模擬加熱温度が異なる試料中の析出物のSTEM-EDSマッピングによる観察結果⁽⁵⁾。Al, Ti, Nbをそれぞれ別の色で示し、重ねて示している。

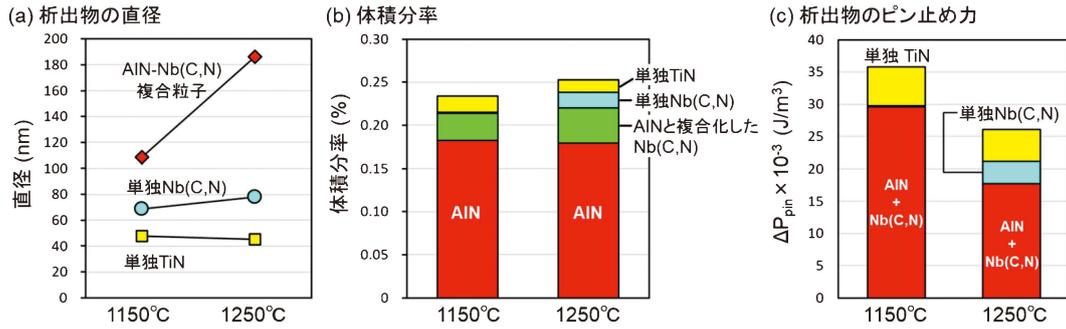


図6 (a) 析出物の直径⁽⁵⁾, (b) 析出物の体積分率⁽⁵⁾, (c) 析出物のピン止め力⁽⁵⁾.

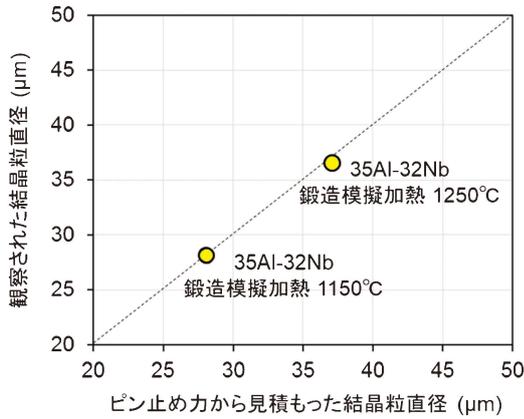


図7 観察された結晶粒直径とピン止め力から見積もった結晶粒直径の比較⁽⁵⁾.

物がより多く固溶し、その後の冷却速度が0.6~0.7°C/minと遅いため、冷却過程でこれらの析出物が粗大に再析出するといえる。鍛造温度が高く、析出物が一旦固溶する場合でも、冷却速度をより大きくすることで冷却過程での粗大析出を抑制し、析出物の微細化を図れないか、次に検討した。

6. 鍛造後の冷却速度の影響

鍛造模擬加熱後の冷却速度が浸炭時の結晶粒組織および析出物分布に与える影響を調査するため、素材を1250°Cで1時間加熱後、水冷および炉冷した。炉冷は16°C/min, 4°C/min, 0.7°C/minのそれぞれの冷却速度で室温まで行った。次に、1070°Cで3時間焼ならし後、20°C/minで室温まで炉冷し、高温浸炭を模擬して1050°Cで5時間加熱した後、水冷した。図8は模擬浸炭後に水冷した試料のγ粒組織の観察結果であり、鍛造後の冷却速度が速いほどγ粒組織は微細化する。この結果は、鍛造後の冷却速度が析出物分布に影響することを示唆する。そこで、析出物のTEM観察を実施した。1250°Cの鍛造模擬加熱後に水冷した試料では、微細なTiNのみが観察され、AINやNb(C,N)は観察されなかった。この結果は、先に述べたこれらの析出物の完全固溶温度の状態図計算結果と符合する。鍛造温度から16°C/minで冷却した場合、微細なNb(C,N)の析出が認められ、AINは析出しな

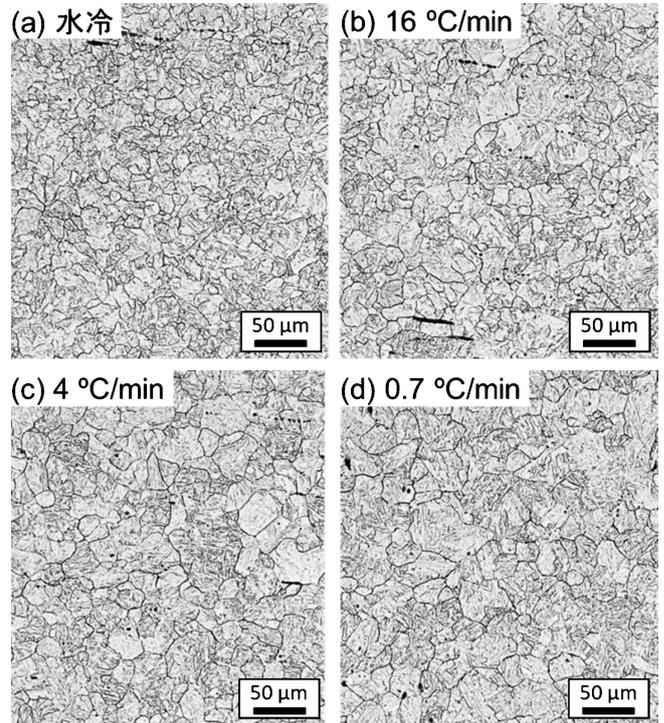


図8 1250°Cで1時間加熱後、異なる速度で室温まで冷却した後、焼ならし、模擬浸炭後の組織観察結果⁽¹¹⁾.

かった。冷却速度4°C/minでは、単独のNb(C,N)に加えて、Nb(C,N)と複合化したAINが少量析出した。冷却速度を0.7°C/minまで遅くすると、AIN-Nb(C,N)複合粒子が粗大に析出した。各析出物の体積分率を求めた結果、Nb(C,N)は16°C/minの冷却速度から析出し、4°C/minではほぼ全量が析出するのに対し、AINは16°C/minの冷却速度では析出せず、0.7°C/minではほぼ析出が完了する。この結果は、AINの冷却過程での析出速度がNb(C,N)と比較して遅いという過去の報告と一致する⁽⁴⁾。

図9はこれらの材料を1070°Cで4時間焼ならした後の析出物のSTEM-EDSによる観察結果であり、焼ならし後は単独AINおよびAIN-Nb(C,N)複合粒子が多く析出することがわかる。鍛造後の冷却速度が速いとき、AINが鋼中に過飽和固溶する。この過飽和固溶したAINは、その後の焼

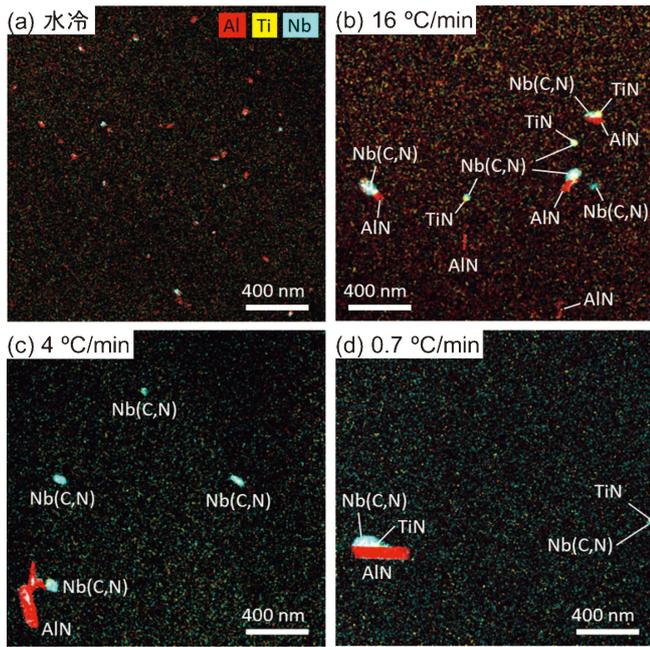


図9 1250°Cで1時間加熱後に異なる速度で室温まで冷却した後、焼ならしを施した後の析出物のSTEM-EDSマッピング結果⁽¹¹⁾。

ならし温度へ向けての加熱過程および焼ならし中に微細に析出し、この結果、ピン止め力が大きくなり、 γ 粒径が微細化すると推察される。実際、焼ならし後のAlN-Nb(C,N)複合粒子の平均径は、水冷では33 nmであり、0.7°C/minの炉冷の207 nmと比べて著しく微細に析出しており、その結果、鍛造後の冷却速度が速いほど γ 粒組織は微細化した⁽¹¹⁾。従って、高温の熱間鍛造後は比較的早い冷却を行って析出物を過飽和固溶させ、焼ならしの過程で微細析出させることが良策といえる。さらに熱処理プロセスを最適化するには、焼ならし温度の影響についても調査が必要である。一方で、熱間鍛造後の冷却過程や、焼ならしに向けての加熱および保持過程のいつ、どこで析出物が析出するかは未解明であり、今後調査が必要であると考えられる。

7. AlN-Nb(C,N)複合粒子の界面構造

上述のように、AlとNbを添加した肌焼鋼中ではNb(C,N)が先に析出し、続いて析出するAlNの核形成サイトとなる可能性が示された。析出物間での安定な界面および化学結合の存在により、複合析出が優先的に発生する可能性があるため、AlN-Nb(C,N)複合粒子の界面構造をHAADF-STEM法により調査した。図10は抽出レプリカ法で作製したサンプル中のAlN-Nb(C,N)複合粒子の界面の高分解能HAADF-STEM像である。図10(a)と(b)はそれぞれ観察した入射方位の異なる別の粒子である。六方晶ウルツ鉱型構造のAlNの(0001)面に対し、NaCl型構造のNb(C,N)の(111)面が平行であり、これらが高い整合性を有する界面を形成している。サンプルから抽出残さを回収してXRDにより各析

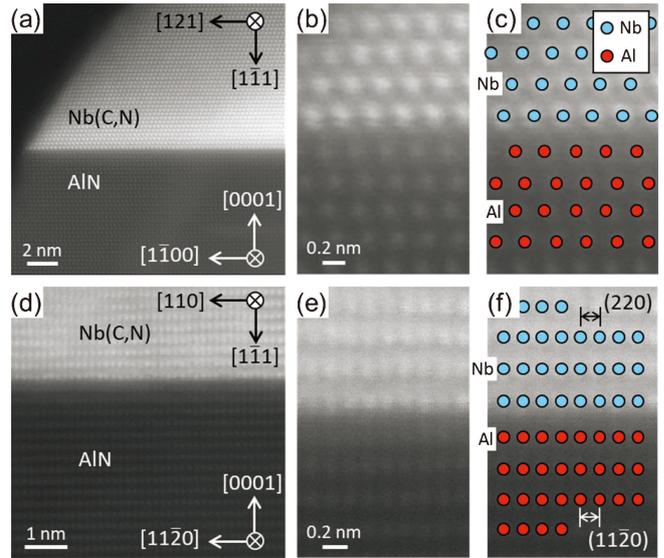


図10 AlN-Nb(C,N)複合粒子の界面構造⁽¹¹⁾。(a),(d) HAADF-STEM像,(b),(e)拡大図,(c),(f)原子構造モデル。

出物の格子定数を精密化した結果、AlNの(11 $\bar{2}$ 0)面の格子面間隔が0.1557 nm、Nb(C,N)の(220)面の格子面間隔が0.1575 nmであり、これらの整合性が高い。このような安定した界面の形成が、両者の複合化を容易にした一因であると推察される。

8. おわりに

本稿では、AlとNbを添加した肌焼鋼において、鍛造温度および鍛造後の冷却速度が、AlNおよびNbCの固溶・析出挙動に与える影響を調査し、各析出物のピン止め力を求めることで γ 粒組織との対応関係を議論した。鍛造温度が1250°Cのとき、棒鋼の製造過程で析出した既存のAlNやNb(C,N)が固溶する。鍛造後の冷却速度が4°C/minより遅い場合は、まずNb(C,N)が析出し、それを核として続いてAlNが粗大に再析出するが、冷却速度が16°C/minの場合は、Nb(C,N)は冷却過程で析出するもののAlNは過飽和固溶して析出せず、その後の焼ならしの過程でAlNが単独に微細析出する。すなわち、鍛造過程で析出物を固溶させた後、早く冷却することで過飽和状態とし、焼ならし時の加熱過程で微細析出できることが示唆された。

一方で、熱間鍛造後の冷却過程におけるNb(C,N)の核形成サイトや、焼ならし中の単独AlNの核形成サイトは未だ不明である。これらを解明することで、熱処理プロセスをさらに最適化できる可能性がある。析出物の核形成サイトの解明のためには、EDSによる組成分析だけではなく、局所領域の結晶方位解析が必要と考えられる。今後は、母相と析出物の結晶構造やその方位関係に関する解析にも取り組む予定である。

