



特集記事・4

鉄鋼材料を活かすナノ組織制御技術

マルテンサイト鋼の実用強度向上を可能とするナノ炭化物

Nanosized Carbides to Improve the Practical Strength of Martensitic Steels

章 富高

Fu-Gao Wei

(株) YAKIN 川崎 技術開発室 課長

津崎兼彰

Kaneaki Tsuzaki

(独) 物質・材料研究機構
新構造材料センター センター長

1 はじめに

鉄鋼材料の高強度化は車両や鋼構造物の軽量化と安全性向上のための重要な手段である。鉄鋼の高強度化は、オーステナイトから焼き入れてマルテンサイトとすることで容易に得られる。さらにマルテンサイトを焼き戻しすることによって、強度と靱性のバランスを調整することができる。しかし、高強度化にともなって鉄鋼材料は水素脆化の一種である遅れ破壊に対する感受性が高まり、これが鉄鋼の実用強度の向上を妨げている。遅れ破壊とは、破壊強度に達していない応力条件でも、水素源のある環境で一定の時間に置くと材料が割れてしまうことである。その原因は、腐食などによって材料内部に侵入した水素が応力集中部に拡散集積して破壊を促進するためといわれている。破壊の詳細な機構は未解決であるが、空孔や転位ならびに結晶粒界への水素の偏析と力学的・化学的相互作用が重要な働きをすることが指摘されている。

この遅れ破壊の感受性を抑制するためにバナジウム炭化物などの合金炭化物の導入が有効であることがわかってきた¹⁾。その理由は、合金炭化物が遅れ破壊を引き起こす微量な水素をトラップ(捕捉)して無害化するためと考えられている。そして水素のトラップ位置は合金炭化物とマトリックスとの界面または界面周辺のひずみ場と推定されている。従って効率よく水素をトラップするには、合金炭化物を微細化すること、すなわちナノ化することが有効である。しかし、ナノメートルレベルの微細な炭化物の形態と結晶学の詳細は不明であった。水素のトラップ位置とされる炭化物/マトリックス界面の状態は、炭化物の大きさ、形態、分布(密度、析出場所)および結晶学的特徴(方位関係、整合性)に強く関わっているため、水素トラップ特性を理解するためにはナノ炭化物のこれら存在状態を知る必要がある。

ナノサイズの炭化物の形態と結晶学的特徴を調べるには高分解能透過電子顕微鏡観察が最も適すると思われるが、観察

にあたって思わぬ壁があった。金属材料の原子配列の透過電子顕微鏡観察は約40年前から行われてきたが、低合金鋼に応用する例はほとんどなかった。その原因は低合金鋼が強い磁性を持つため高分解能観察に必要な結晶軸調整が困難なためであった。この問題を解決するために筆者らは、薄膜試料の傾斜操作を避け傾斜をしなくても高分解能観察ができるように、求める晶帯軸が出るまで数多くの薄膜試料を作製した。地味な方法だが鉄鋼材料の高分解能観察に成功したことで、今まで原子スケールで観察できなかったナノ析出物の内部構造およびマトリックスとの界面構造を明らかにすることができた。

ミクロンまたはサブミクロンサイズの“大人”の析出物に比べて、ナノサイズの“子供”の析出物は本来の素直な姿を見せてくれると感じることが多い。この解説では、まず鉄鋼にとって最も代表的な炭化物：セメンタイトのナノ構造を示し、次に水素トラップという新しい機能を持つMX型合金炭化物の構造およびその水素トラップ特性について述べる。

2 原子尺度で見る焼き戻しマルテンサイト中のセメンタイト

セメンタイト(θ)は斜方晶(空間群Pbnm、 $a=0.45\text{ nm}$ 、 $b=0.57\text{ nm}$ 、 $c=0.67\text{ nm}$)であり、フェライト(α)との間にBagaryatskii方位関係($(001)_\theta // (211)_\alpha$ 、 $[100]_\theta // [011]_\alpha$ 、 $[010]_\theta // [111]_\alpha$)またはIsaichev方位関係($(103)_\theta // (110)_\alpha$ 、 $[010]_\theta // [111]_\alpha$)が満たされることがよく知られる²⁾。両関係の方位差は、セメンタイト粒子の長軸である $[010]_\theta$ を回転軸としてわずか 3.8° である。過去には、前者のBagaryatskii方位関係が度々報告された。しかし最近では、十分成長したセメンタイトに対して電子回折の菊池パターンを利用して正確に測定した結果、Bagaryatskii方位関係ではなくIsaichev方位関係が観察された³⁾。Fig.1はセメンタイトの長軸から見

た焼き戻し0.2%C鋼におけるナノサイズの粒内セメンタイトの内部構造と界面を示す。セメンタイトの長軸である $[010]_c$ がマトリックスの $[111]_a$ に平行し、セメンタイトとフェライトとの方位関係はBagaryatskii方位関係とIsaichev方位関係の中間に位置するが、前者より後者に近い。Bagaryatskii方位関係とIsaichev方位関係にともに近いため両者の特徴である晶癖面 $(001)_c$ (Bagaryatskii方位関係)と晶癖面 $(101)_c$ (Isaichev方位関係)を表すファセットが同時に現れている。この結果は、Bagaryatskii方位関係とIsaichev方位関係が本来は競争的な存在であることを示している。従って、セメンタイトの析出サイトなどの二次的要因で方位関係の優位性が決定されるかも知れない。例えば、 $[011]/54.7^\circ$ ラス界面に析出するセメンタイトの場合にはBagaryatskii方位関係が満たされていた⁴⁾。

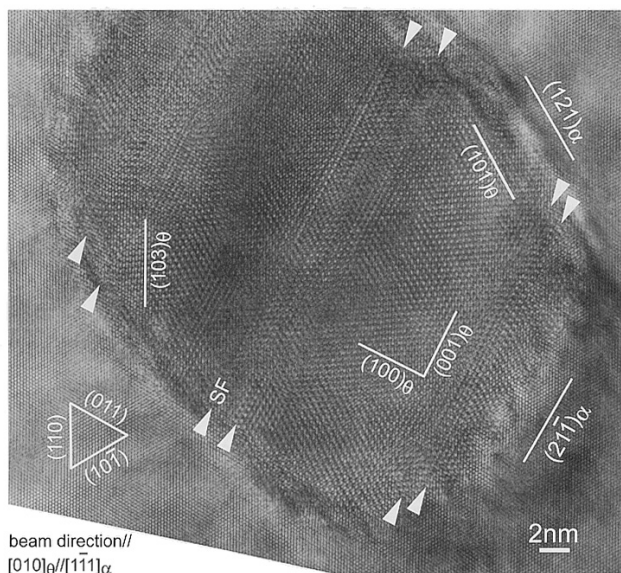


Fig.1 Cementite precipitation in 0.2%C tempered martensite⁴⁾. Arrow heads indicate the presence of stacking faults (SF)

3 ナノ合金炭化物の結晶学的特徴と成長速度

合金炭化物の析出による二次硬化現象は古くから知られている⁵⁾。合金炭化物の析出には炭素だけではなく合金元素の拡散も必要なので、その析出成長速度はセメンタイトより格段に小さい。そのためにナノサイズの合金炭化物粒子が得られやすい。ここでは、マイクロアロイングによく利用されるMX型炭化物を対象として解説する。

3.1 結晶方位関係の予測と実験結果

弾性ひずみエネルギーのみを考えれば、MX型合金炭化物とフェライトまたはオーステナイト間の方位関係はKatoら⁶⁾が定義した立方格子間(100)面内最近接原子間距離の比(ρ)で予測できる。各MX型合金炭化物の予測方位関係はTable.1に示される。VC、TiC、NbCとフェライトはBaker-Nutting方位関係⁷⁾に従う。

Fig.2は0.05C-0.20Ti-2.0Ni鋼(質量%, CとTiの量はTiCの化学量論組成に相当する)マルテンサイトを600℃で

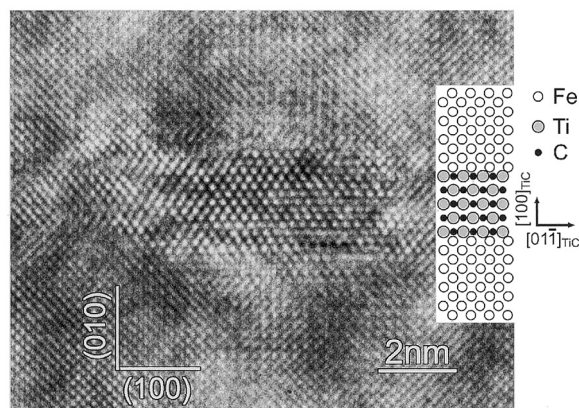


Fig.2 A semi-coherent TiC precipitate in 0.05C-0.20Ti-2.0Ni steel that was quenched and tempered at 600℃⁸⁾

Table.1 Orientation prediction (OR) of MX-type alloy carbides in α - and γ -Fe

MX alloy carbide		VC	TiC	NbC	HfC	ZrC
a_{MX} (nm)		0.4159	0.4329	0.4470	0.4633	0.4694
MX/ α Fe	$\rho = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{a_{MX}}{a_a}$	1.026	1.068	1.103	1.143	1.158
	Predicted OR	$(001)_{MX} // (001)_\alpha$ $[100]_{MX} // [110]_\alpha$			$(110)_{MX} // (001)_\alpha$ $[112]_{MX} // [100]_\alpha$	
MX/ γ Fe	$\rho = \frac{a_{MX}}{a_\gamma}$	1.138	1.185	1.223	1.268	1.285
	Predicted OR	$(110)_{MX} // (001)_\gamma$ $[112]_{MX} // [110]_\gamma$			$(001)_{MX} // (001)_\gamma$ $[100]_{MX} // [110]_\gamma$	

焼き戻した試料に析出した円盤状の半整合TiC粒子を示す⁸⁾。TiCとマトリックスとの間に予測どおりBaker-Nutting方位関係がほぼ満たされる。ところで、合金炭化物がオーステナイト域で析出した後にオーステナイトがフェライトに変態する場合、合金炭化物はフェライトとの間にBaker-Nutting方位関係を持たず、両者の整合性は低い。Fig.3はオーステナイト域での熱間圧延工程中に形成した非整合TiC粒子の例である⁹⁾。この非整合粒子はBaker-Nutting方位関係から大きくずれている。

3.2 Baker-Nutting方位関係からのずれ

ナノ合金炭化物は小さくて菊池パターンが現れないため、正確な方位関係の測定が難しい。しかし、高分解能観察条件でのモアレ干渉縞*を利用すれば、方位関係からの僅かなずれも検出できる。僅かなずれでもモアレ干渉縞の方位と間隔は大きく変化することから、干渉縞からそのずれが検出されるわけである。ただし、この方法は観察方向を回転軸とした回転角のずれしか測れない。TiC合金炭化物の場合、厳密なBaker-Nutting方位関係から5°までのずれが観察された⁸⁾。ずれの原因は不明だが、整合弾性ひずみ分布のアンバランスが影響すると推測している。原因を解明するには、ずれの方向などを考慮した系統的な実験観察が必要である。

3.3 合金炭化物の成長速度

高分解能観察により円盤状ナノ合金炭化物の直径と厚さをそれぞれ正確に測定することができる。Fig.4は0.05C-0.20Ti-2.0Ni鋼を1350℃溶体化焼き入れ処理した後に各温度で3時間焼き戻したTiC析出物の成長の様相を示す。TiCの析出は500℃で始まり、800℃までは円盤状に成長粗大化する。900℃と1000℃ではマトリックスがオーステナイト

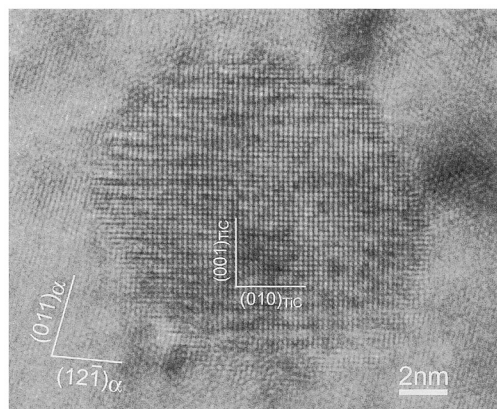


Fig.3 An incoherent TiC particle formed in hot-rolled 0.05C-0.20Ti-2.0Ni steel⁹⁾

に変わるため、析出物が球状に近い形状に変化する。また、大きさは800℃のそれに比べて小さくなる。

550℃まではTiCの体積率が増加するが、600℃から800℃まではOstwald粗大化段階に相当する。格子拡散(体拡散)によるOstwald粗大化の式(1)を用いて600℃～800℃間の円盤状TiC析出物の直径と厚さをフィッティングすることができる。

$$r^3 - r_0^3 = k \frac{Dt}{RT} \quad (1)$$

ここで、 r と r_0 は時間 t と時間0における析出物粒子の大きさ(円盤の半径または厚さ)、 k は析出物/マトリックス界面エネルギー、モル体積と無限大粒子と平衡するマトリックス中律速元素の濃度に関わる定数、 D は拡散係数 $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ で Q はその拡散活性化エネルギー、 t は時間、 R は気体定数、 T は絶対温度を表す。鉄中Tiの拡散活性化エネルギー293 kJ/mol¹¹⁾を用いて、また析出物の初期直径は観察結果から8 nmと仮定して、600℃～800℃間のTiC析出物の粗大化をシミュレーションした結果(破線)をFig.4に示す。成長は $t^{1/3}$ 則(体拡散律速)で説明できそうだが、800℃では実測値が計算値より高い。これはフェライト/オーステナイト二相領域において界面拡散による加速粗大化が起こったためと考えている。一方、Miyataら¹²⁾は(V,Nb,Mo)Cの成長速度は $t^{1/5}$ に従う、つまり成長が転位パイプ拡散に律速されると報告している。Fig.4のTiCの成長速度が $t^{1/5}$ に従うとすれば、必要な拡散活性化エネルギーは650 kJ/molと高い。結論が出るまでに今少し詳細な研究が必要である。

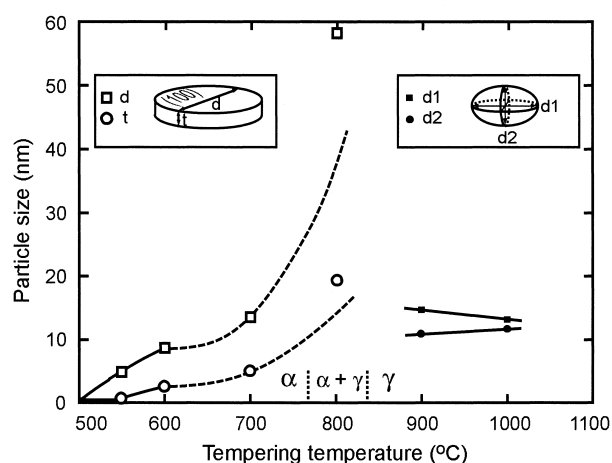


Fig.4 Change in the dimension of TiC precipitate as a function of tempering temperature in 0.05C-0.20Ti-2.0Ni steel¹⁸⁾. Dashed lines between 600 and 800℃ demonstrate Ostwald ripening simulation assuming lattice diffusion controlled coarsening kinetics

* モアレ干渉縞とはブラック回折条件を満足している二つの結晶が上下に重なり合った所に現れる縞模様である¹⁰⁾。

4 ナノTiC炭化物による水素トラップ

4.1 水素トラップ特性

PressouyreとBernsteinは電気化学的透過試験により鉄鋼中TiCの水素トラップ現象を初めて観察した^{13,14)}。彼らはTiC析出物とマトリックスとの整合性が高ければ高いほど水素トラップ/デトラップの可逆性が高くなると指摘した。しかし、TiC析出物が非整合から整合に変わるときに、水素トラップ位置や水素吸蔵量ならびにトラップ位置からの脱離の活性化エネルギーといった水素トラップ特性が具体的にどういうふうに変化するかは不明のままであった。最近の筆者らの研究結果では、非整合TiCと整合（または半整合）TiCはまったく異なる水素トラップ特性を示す^{15,16)}。水素昇温脱離試験において、整合TiCにトラップされた水素は200～300℃で放出されるのに対して、非整合TiCにトラップされた水素は600℃くらいにまで加熱しないと放出されない。しかも、陰極水素チャージ法では水素は非整合TiCにトラップされないことがわかった¹⁷⁾。つまり、室温では非整合TiCは水素をトラップしないのである。

TiC析出物の整合性と水素トラップとの関係を調べるために、前出の0.05C-0.20Ti-2.0Ni鋼を1350℃で溶体化焼き入れ処理した後に3時間焼き戻して整合、半整合と非整合のTiC析出物を得た。そのTiC析出物の組織変化の例はFig.2とFig.4に示される。焼き戻した各試料を室温で1時間陰極水素チャージして48時間均質化した後、100℃/hの昇温速度で水素脱離分析した結果をFig.5に示す。焼き戻し温度(Tt)が500℃まではTiC析出物がないため水素吸蔵量(図ではその放出が示される)は増加しない。むしろ転位密度の低下によって水素吸蔵量は減少する。Tt=500℃ではTiCが析出し始めるため、200℃くらいのところに吸蔵水素の放出ピークが現れる。Tt=550℃では水素放出ピークが最大値になる。550℃を超えると放出ピークが二つに分離して、その

一つは230℃にとどまるが、もうひとつは焼き戻し温度の上昇につれて高温側にシフトする。Tt=950℃以上では非整合TiCの放出ピークである620℃ピークしか残らない。230℃ピークに対応する水素吸蔵量はTiC析出物円盤面の総面積に比例するという定量計算の結果から、230℃ピークはTiC析出物の円盤面にトラップされた水素の放出によるものと判断できる¹⁸⁾。

1時間の短時間水素チャージでTiC析出物の円盤面にトラップされる水素量は、具体的に1.3H atoms/nm²で、水素が円盤面から脱離するために必要な活性化エネルギーは55.8 kJ/molとわかった。さらに、短時間水素チャージのため(飽和するまで約48時間のチャージが必要)、水素は円盤面上にある最も深いトラップ位置であるミスフィット転位のコアにトラップされると考えている。さらに水素チャージを続けると水素が界面ミスフィット転位以外の界面領域および界面周りマトリックスの整合ひずみ場というように順次浅いトラップ位置にトラップされていくと予測する。

一方、230℃ピークから分離して高温にシフトする水素放出ピークの形成原因はまだ不明だが、小さい粒子が溶解し大きい粒子がさらに大きくなるというOstwald粗大化の過程と関係すると考えている。すなわち粗大化過程で、小さいTiC析出物の円盤側面表面層に炭素原子が先に抜けていって周囲6個のTiとFe原子が取り囲む八面体隙間が作られ、水素がこの隙間にトラップされる。高温に行くほど、析出物の側面表層からより深くに炭素が抜けた八面体隙間を形成して、その位置ではより強く水素をトラップすると考える。Tt=800℃では、TiC析出物は半整合でありながら非整合TiCと同じ620℃ピークを示している。

非整合TiCについても定量測定を行った結果、非整合TiCがトラップできる水素量はTiC析出物の体積に比例することを明らかにした¹⁸⁾。それは水素が非整合TiC析出物の内部にトラップされることを意味する。通常、TiCの化学組成はTi原子1個に対して炭素が1個未満なので¹⁹⁾、炭素が抜けたTi格子の八面体隙間が存在する。この炭素欠乏位置に水素が侵入できる。重水素がTiCの八面体隙間を占有する結果が、TiC単結晶を用いた³Heイオンビームのチャネリング実験によって報告されている²⁰⁾。すなわち、非整合TiCからの水素脱離の活性化エネルギーは、TiC中の水素拡散の活性化エネルギーに相当する。このため68～137 J/molという高い値を示し、600℃以上でないと水素がトラップ/デトラップされない¹⁸⁾。

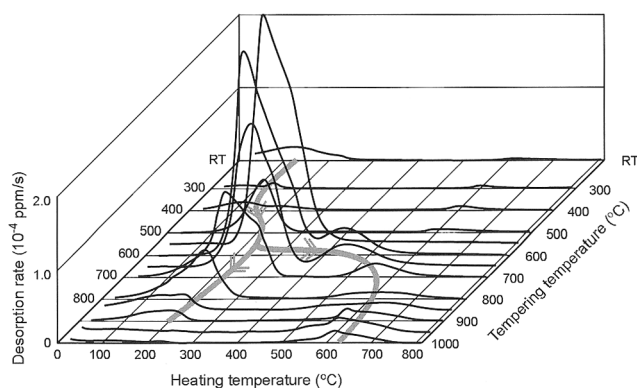


Fig.5 Evolution of thermal desorption spectra of hydrogen from the quenched and tempered 0.05C-0.20Ti-2.0Ni steel after 1 h cathodic hydrogen charging¹⁸⁾. The gray thick curves indicate the split of desorption peak

4.2 水素トラップの機能と利用

合金炭化物の大きさ、形態、分布および結晶学的特徴は水素トラップという新しい機能に大きな影響を与えることを示

した。これらの知見を生かせば、応用対象に応じて合金炭化物の組織状態を選ぶことができる。例えば、600℃以上の高温で水素をトラップしたい場合、非整合TiCを利用することができる。室温または200℃前後までの環境では、整合や半整合のTiCが有効と考えられる。水素トラップ機能を持つ炭化物粒子の選択基準として、(1) 高い水素吸蔵量；(2) 適当な水素との相互作用エネルギー；(3) 微細で均一分布が要求される²¹⁾。つまり、材料内部へ侵入してきた水素をできるだけ速く多く吸蔵し、材料内部への水素“波”が去った後にゆっくり水素を吐き出し、しかもトラップ粒子自体が亀裂発生源にならないことが重要であろう。

5 終わりに

合金炭化物は焼き戻し二次硬化に加えて水素トラップという新しい機能を持つことを示した。合金炭化物の水素トラップ特性の研究はその緒についたばかりである。第一原理計算を用いた理論的研究、革新的解析機器を用いた実験的研究が待たれる。最近、筆者らは中性子小角散乱 (SANS) を利用して半整合ナノNbC炭化物の水素トラップ位置を検討しているが^{22, 23)}、これまで夢であった水素の存在位置を原子レベルで特定できる可能性が見えてきた。

今後、これら革新的な研究手段でナノ合金炭化物の存在状態と水素トラップ特性の関係が明らかにされ、これを制御利用することによって高強度化のネックとなる遅れ破壊を克服して、鉄鋼材料の実用強度が格段に向上することを期待する。まさにナノテクノロジー (ナノサイズ粒子) を活用した夢の鉄鋼の実現である。

参考文献

- 1) 山崎真吾, 高橋稔彦: 鉄と鋼, 83 (1997), 454.
- 2) 谷野満: 日本金属学会会報, 11 (1972), 203.
- 3) M.X. Zhang and P.M. Kelly: Acta Mater., 46 (1998), 4081.
- 4) F.G. Wei and K. Tsuzaki: Acta Mater., 53 (2005), 2419.
- 5) K.H. Kuo: J. Iron Steel Inst., 184 (1956), 258.
- 6) M. Kato, M. Wada, A. Sato and T. Mori: Acta Metall., 37 (1989), 749.
- 7) R.G. Baker and J. Nutting: Special Report No.64. Precipitation Processes in Steels, Iron and Steel Inst., London, (1959), 1.
- 8) F.G. Wei, T. Hara and K. Tsuzaki: Phil. Mag., 84 (2004), 1735.
- 9) A. Belyakov, F.G. Wei, K. Tsuzaki, Y. Kimura and Y. Mishima: Mater. Sci. Eng. A, 471 (2007), 50.
- 10) 坂公恭: 結晶電子顕微鏡学, 内田老鶴圃, 東京, (1997), 153.
- 11) 金属データブック, 日本金属学会編, 改訂4版, 丸善, 東京, (2004)
- 12) K. Miyata, T. Omura, T. Kushida and Y. Komio: Metall. Mater. Trans. A, 34A (2003), 1565.
- 13) G.M. Pressouyre and I.M. Bernstein: Metall. Trans. A, 9A (1978), 1571.
- 14) G.M. Pressouyre: Metall. Trans. A, 10A (1979), 1571.
- 15) F.G. Wei, T. Hara, T. Tsuchida and K. Tsuzaki: ISIJ Int., 43 (2003), 539.
- 16) F.G. Wei, T. Hara and K. Tsuzaki: Metall. Mater. Trans. B, 35B (2004), 587.
- 17) F.G. Wei and K. Tsuzaki: Metall. Mater. Trans. A, 35A (2004), 3155.
- 18) F.G. Wei and K. Tsuzaki: Metall. Mater. Trans. A, 37A (2006), 331.
- 19) E.K. Storms: The Refractory Carbides, Academic Press, New York, (1967), 1.
- 20) S. Nagata, S. Yamaguchi, H. Naramoto and Y. Kazumata: Nucl. Instruments and Methods Phys. Res., B48 (1990), 231.
- 21) F.G. Wei, T. Hara and K. Tsuzaki: Trans. Mater. Res. Soc. Japan, 29 (2004), 3473.
- 22) 大沼正人, 韋富高, 津崎兼彰, 鈴木淳市: CAMP-ISIJ, 20 (2007), 1271.
- 23) M. Ohnuma, J. Suzuki, F.G. Wei and K. Tsuzaki: Scr. Mater., 58 (2008), 142.

(2007年9月18日受付)