



特集記事・5

鉄鋼材料を活かすナノ組織制御技術

高強度熱延鋼板におけるナノ炭化物析出解析

Analysis of Nanometer-Sized Carbides Observed in High Strength Hot-rolled Steels

JFE スチール (株) スチール研究所
分析・物性研究部 課長

山田 克美

Katsumi Yamada

同上 部長

佐藤 馨

Kaoru Sato

同上 副課長

仲道 治郎

Haruo Nakamichi

1 はじめに

近年、車の衝突安全性能と軽量化による燃費向上を両立する目的で、自動車構造部材における高張力鋼 (High Tensile Strength Steel: 以下ハイテン) の使用比率が高まっている¹⁻³⁾。また、建築、造船、エネルギー分野といった厚板製品分野においても使用鋼材のハイテン化が指向されている⁴⁾。

一般に、薄鋼板分野では引張り強度: TS > 350 MPa 以上の鋼材をハイテンと分類しているが、実際の自動車素材としては TS > 590 MPa もしくは TS > 780 MPa クラスの鋼材が実用レベルになってきている。高強度鋼材は各種の強化機構の組み合わせによって達成されているが、特にナノメートルサイズの析出物による分散強化機構を利用した熱延鋼板は、1980年代中期より工業的に可能になった TMCP (Thermo Mechanical Controlled Process) 技術⁵⁾を駆使し、ナノ組織制御を効果的に利用している素材である。熱延工程におけるオーステナイト→フェライト変態に伴うナノメートルサイズの炭化物析出挙動については、既に1960年代に Davenport らによってその基本的機構が明らかにされているものの⁶⁾、これらの析出を最適化するには、析出核生成サイト制御や析出物の安定性を確保するための本質解明が重要である。そこで本報では TS > 780 MPa 級の強度と EL > 20 % 以上の加工性が得られている分散強化型の熱延鋼板中のナノメートルサイズ複合炭化物に焦点を絞り、主として分析電子顕微鏡による解析を行った例を中心に紹介する⁷⁾。さらに、既に顕在化してきた観察上の課題を提示するとともにナノ析出評価の今後を展望する。

2 高強度熱延鋼板における ナノサイズ複合炭化物利用

ここで紹介する熱延鋼板は、基本的に熱延プロセス中の

オーステナイト→フェライト変態に伴う相界面析出現象を適正に制御し、ナノメートルサイズの MC 型複合炭化物 (M は金属元素で一般に NaCl 型の結晶構造) を微細分散させることにより、高々数 100 MPa 程度の降伏強度 (YS) のフェライト母相を、TS: 800 MPa 程度まで高めることを実現した素材である。図1にこの素材の YS、TS および伸び (EI) の値の巻取り温度 (CT) 依存性を示した。図1が示すように、適切な製造条件では軟質なフェライトを母相とすることで高延性を維持したまま、高強度を確保することが可能である。自動車部材成型時の加工性の指標として用いられる孔拡張性 (λ) は、100 % を超える値を示すことが特徴である^{8,9)}。一般に強度と延性という相反する材質を兼備することは容易ではないが、工業的には複相組織の利用もしくは軟質なフェライト母相の分散強化が実施されている。ここでは後者の手法による高強度熱延鋼板中の複合炭化物を観察対象とした。

最初に、本鋼種系で主として活用している相界面析出と呼ばれている析出形態について簡単に記述しておく。詳細については、初めて相界面析出に言及した Davenport らの文献

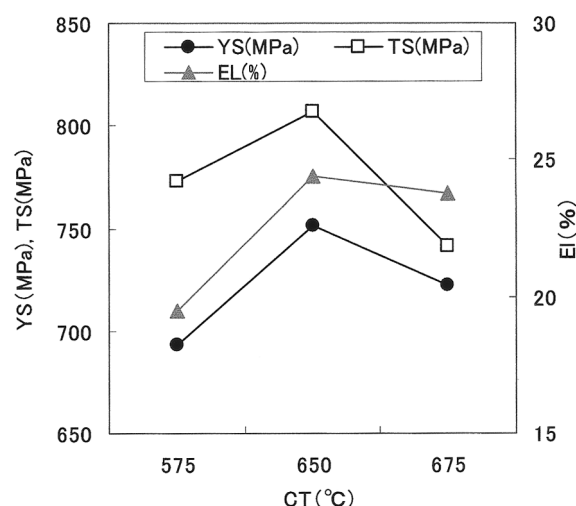


図1 分散強化熱延鋼板の機械特性の巻取り温度 (CT) 依存性

を参照されたい⁶⁾。本熱延鋼板で用いている相界面析出は、高温域のオーステナイト相から熱延後の冷却に伴うフェライト変態核生成とその後の変態界面の移動に対応している。つまり、温度の降下とともにフェライト内に固溶できない過飽和の炭素が変態界面上に濃縮することで、オーステナイト/フェライト界面に微細な炭化物が点列状に形成される。変態界面は変態の進行に伴い逐次移動することから、変態後のフェライト粒内に点列状の析出物が規則的に配列した状態となる。変態界面での炭化物形成には、代表的なTi、Nb、V等の炭化物形成傾向の金属元素あるいはこれらの組み合わせが可能である。熱延プロセスとしては、通常のスラブ加熱による溶体化処理の後、熱間圧延工程をオーステナイト域で終了させ、変態抑制のため巻取り温度まで急冷し、巻取り処理工程でオーステナイトからフェライトへの変態と複合炭化物析出を同期させることが重要である。図2にこのプロセスの概略を模式的なCCT線図として示した。ここで微細な炭化物の析出は、熱延後に室温付近まで急冷し、後熱処理によって得ることも可能であるが、図2に基づき、熱延工程での適切な巻取り処理を行うことで、生産性が向上する。ここで紹介する熱延鋼板においては、TiとMoを複合添加し、変態点の制御、適正な熱延終了温度と、巻取り温度の選択によって、後述するように (Ti,Mo) Cの複合炭化物を相界面析出させている。

3 電子顕微鏡による ナノメートルサイズ析出物評価

3.1 分散状態の評価

前章で述べた相界面析出は、DavenportやHoneycombらによる初期の電子顕微鏡観察^{6, 10, 11)}他、近年ではBritoらによっても精力的に行われている¹²⁾。また、これらの析出機構

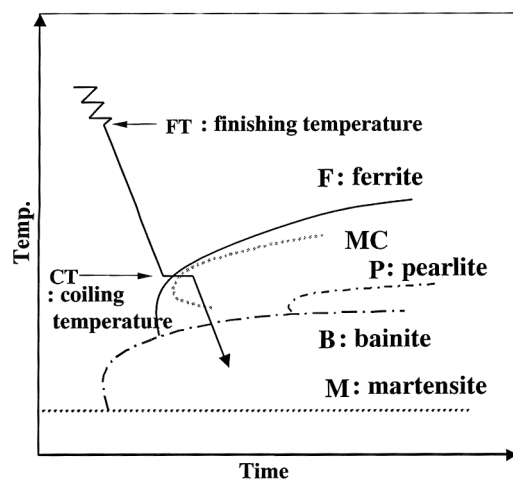


図2 相界面析出を実現する際の模式的CCT線図

の理論的な解釈についてはLiらのレビューに詳細が記述されている¹³⁾。しかしながら、初期に行われた実験室溶製鋼を用いた電子顕微鏡観察においては、析出物サイズが10 nm程度と大きく、圧倒的に量も多かった。例えば、Fe-C-V系のモデル鋼における観察では、Fe-C-V-(Mn)を主成分とし、700℃から850℃における等温変態時の典型的析出物サイズは10 nm前後であり、暗視野法による観察も実施できている。しかしながら、実機熱延プロセスのような非平衡プロセスにおいては、析出物サイズはより小さく制御可能であり、通常の電子顕微鏡による確認が困難となってきている。このことを示す一例として、図3 (a) および (b) に同一視野において、撮影条件を変えた電子顕微鏡写真を比較して示す。図3 (a) は、通常の明視野法により、微細析出領域をほぼ正焦点で撮影したものであるが、特徴的な列状の析出形態が不明瞭である。一方、図3 (b) は、全く同一視野を、約1.0 μmの不足焦点条件で撮影したものである。フォーカスをずらすことによって、析出物の視認性が顕著に向上していることがわかる。焦点をずらすことによって母相と析出相の界面を強調し、微細析出物の視認性を高める方法 (Defocus法¹⁴⁾) が数nm以下の極微細析出物の存在確認には有効である。微細析出物による分散強化を議論する上では、析出物の平均粒径や体積率が必要になるが、例えば観察方向に析出物が重複することによる数え落としがないという仮定のもとで、このDefocus法によって視野中の析出物総数が得られれば、観察視野の厚みを電子エネルギー損失スペクトル (以下EELS) 法等によって測定することにより¹⁵⁾、析出物の体積率を得ることが可能である。本鋼種に対しては、Ashby-Orowan機構の強化モデ

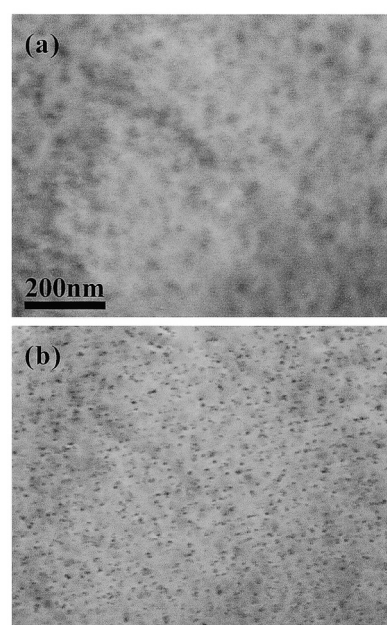


図3 熱延鋼板中の相界面析出のTEM観察像 (a) 正焦点像 (b) 約1 μmの不足焦点像

ルを用いて分散強化能が約250 MPa程度であることが見積もられている⁷⁾。

一方、通常の電子顕微鏡法による組織観察で多用される明視野法では、母相組織、構造欠陥ならびに第二相といった材料中の微細組織観察に対して、基本的に回折コントラストを利用して、析出物の観察方向によっては、これらの検出が困難な場合が出てくる。もっとも、図3で示した相界面析出の場合は、析出相がフェライト母相に対して特定方位関係を維持して析出しているため、列状析出物のいくつかが選択的にコントラストを消失する可能性は低い。しかし、回折コントラストに依存しない析出物の観察方法として、元素の直接マッピングによる方法があるので紹介する¹⁶⁾。

本手法は、非弾性散乱電子による選択的結像によって特定元素の分布を可視化するものであり、Energy Filtering TEM (以下EF-TEM) 法として主として半導体分野での応用が盛んである。鉄鋼分野においても既に鋼中析出物への適用がなされており^{17, 18)}、鋼中の多様な析出物の存在位置、分散状態の評価にEF-TEM法による元素別マッピングは非常に有効である。マッピングの二次元空間分解能はField Emission TEM (以下FE-TEM) との組み合わせにより数nm程度が得られる¹⁹⁾。

しかしながら、一方で、本手法は試料制約や元素選択性も大きい。EF-TEM法はその結像原理がEELS法に基づいているため、可視化の是非は内殻励起スペクトル^{*1}のS/N比(ノイズに対する信号強度比)に大きく依存する。今回の熱延銅板のように、薄膜試料中に存在する鋼中析出物サイズが減少してくると、マトリックス効果が増大し、EF-TEM法による元素マッピングは著しく困難になる。また、3d遷移金属はCuを除き明瞭なエネルギー損失ピークを呈するため、EF-TEM法の適用がしやすいが、例えば、NbやMoといった重元素のエネルギー損失ピークは一般的に不明瞭なため、これを用いたマッピングは困難である。従って、フェライト相の分散強化に利用している図3のような極微細析出をEF-TEM法によって可視化するには、適正な試料調整と観察視野選択、さらにはマッピングに用いる信号の選択が決め手となる。図4は試料端部の極薄領域(<50 nm)においてTi-Mエッジ^{*2}によるEF-TEMマッピングを実施した例である。図4(a)の弾性散乱像では析出物が不意明瞭であるが、析出物を構成するTiの信号を用いた図4(b)では、10 nm未満の輝点が観測されている⁷⁾。今回の熱延銅板におけるナノ析出以外にも、最近ではNb系炭化物やV系析出物においてEF-TEMによる可視化の報告がある。

今回調査対象とした高強度熱延銅板中には、スラブ再加熱中にも溶解しないTiを主体とする粗大な炭化物、熱延終了後に巻取り処理までに回避的に析出する比較的大きなTiリッチな炭化物も存在するが、分散強化に寄与するナノメートルサイズの析出物はそのほとんどが変態時の相界面析出によって得られると考えられており、特に、ここで紹介したDefocus法が本析出の有無や分散状態を迅速に確認する上で極めて有効である。

3.2 析出物組成の評価

前節で述べた微細析出物の分散状態評価が可能なEF-TEM法は、特定元素のマッピング像が得られることから、定性的には析出物組成を推定することができるものの、精度の高い定量評価は容易でない。個々の析出物の組成(ここでは炭化物形成傾向にある金属元素比率)決定には、分析電子顕微鏡において汎用的に用いられているEnergy Dispersive X-ray Spectroscopy (以下EDS) 法が有効である。図5にナノメートルサイズの析出物からの典型的なEDSスペクトルを示した。これより析出物がTiおよびMoから構成されていること、定量分析結果の平均値として、析出物のTi/Moの

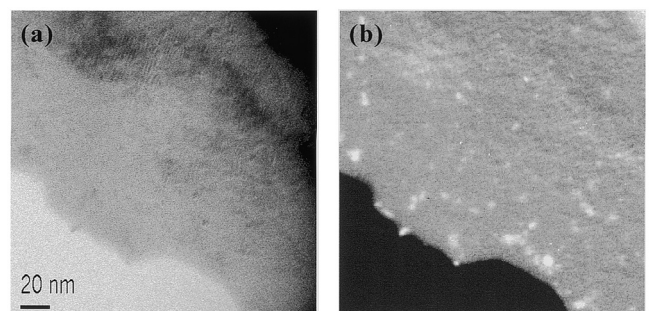


図4 EF-TEM法によるナノ析出物の可視化例 (a) 弾性散乱像 (b) Ti-MエッジRatio像

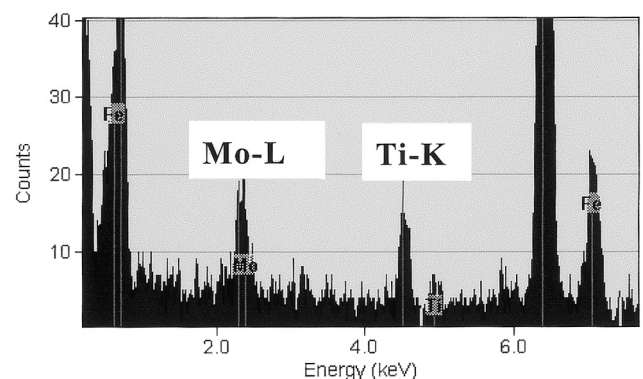


図5 ナノメートルサイズの複合炭化物からのEDS分析例

*1 内殻励起スペクトル：高エネルギーの入射電子が内殻(K、L、M等)電子をはじき出すことによって失うエネルギー損失量に対応した非弾性散乱スペクトルの構造。

*2 Ti-Mエッジ：TiのM殻電子の励起によって生じる非弾性散乱ピーク。

原子比はほぼ54 : 46であることが導き出されている⁷⁾。さらに図6は約10 nmレベルの析出物について、Scanning TEM (以下STEM) の機能を用い、析出物を横切るように約20 nmのEDS線分析を実施し、炭化物を構成するTiおよびMoのX線強度プロファイルを描かせた例である。金属元素強度はほぼ同期しており、析出物内部において組成が一定であることがわかる。図5、6に例示した分析は、FE-TEMの高輝度微小プローブを生かした局所分析の例である。1 nm ϕ 前後の電子プローブの走査領域を二次元とすれば元素マッピングも可能であるが、分析が長時間になるため、今回のような数nmレベルの炭化物への適用は容易でない。本研究では、ナノ炭化物の平均組成や炭化物内での金属元素分布の有無を知ることが目的だったため、EDS点分析と線分析が効果的であった。

3.3 析出物の結晶構造評価

前節までに記述したように、ナノ析出の分散状態評価やそれらの組成等については、元素分析機能を有するFE-TEMをベースとする分析電子顕微鏡が広く適用可能である。これに対して、析出物の結晶構造に関しては、着目する析出相が選択的に抽出可能であれば、従来のX線回折法によって決定できる。実際、今回複合炭化物の構造は、抽出残渣のX線回折結果から、NaCl構造を有するMC型であることを確認し

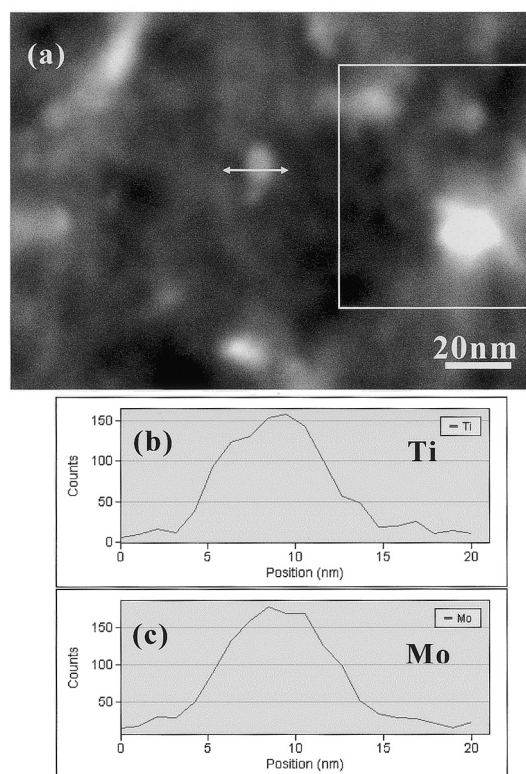


図6 析出物のSTEM暗視野像 (a) 矢印で示す析出物を横切るEDS線分析結果から得られるTiおよびMoの特性X線強度プロファイル (b)

ている。しかしながら、析出物と母相の方位関係や、形態の詳細については、電子回折図形の解析、基本的な顕微鏡像の解釈や高分解能観察が依然として有効である。例えば、図7は相界面析出を呈する図3と同様な領域からの高分解能電子顕微鏡像である。析出相が $[001]_{\text{bcc}} // [011]_{\text{MC}}$, $\{200\}_{\text{bcc}} // \{200\}_{\text{MC}}$ の方位関係を満足すること、この方位関係はいわゆるBaker-Nuttingの関係であるが、DavenportらがVCの相界面析出において指摘したように3つの等価なバリエーションのうち、一つしか満足されないことが確認された。こうした結晶学的方位関係は、図7の高分解能電子顕微鏡観察からも直接検証可能である。このように、今回の高強度熱延鋼板で分散強化能として利用している数nm～10 nm程度のナノメートルサイズの析出物存在密度、組成、結晶学的な情報については、最近の高性能分析電子顕微鏡の機能を駆使することにより、確実に解明が進んできている。但し、特に観察対象が小さくなるにつれて、高分解能観察や高精度の元素分析を目的とする場合には、観察試料厚みや試料表面清浄度に対する要求レベルが著しく高くなることに注意を払う必要がある。

4 ナノメートルサイズの析出挙動評価の今後

高強度熱延鋼板中の複合炭化物の相界面析出に代表されるナノメートルサイズの析出物の評価には、ここで紹介した分析電子顕微鏡法他、原子レベルでの構造同定の可能な三次元アトムプローブ法も極めて有効である²⁰⁾。一方で、析出現象の量的変動や、平均的な組成に関しては、抽出分析等の化学的なアプローチも依然として多用されており、目的の強

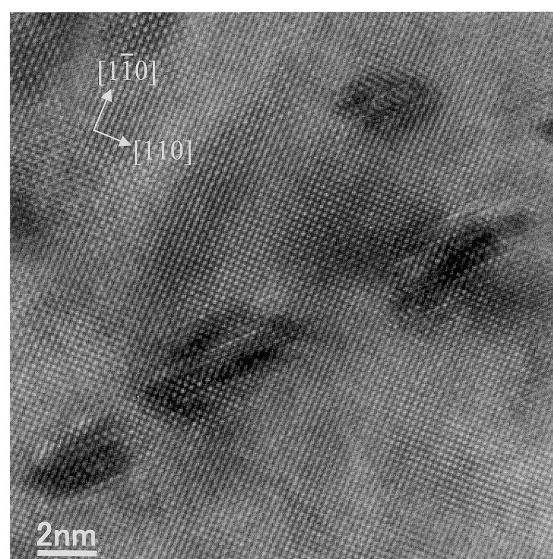


図7 相界面析出した複合炭化物の $[001]_{\text{bcc}}$ 晶帯軸入射近傍での高分解能電子顕微鏡像

度を達成するための組織最適化には総合的評価が求められる。幸い、本報告で紹介した高強度熱延鋼板においては、占有的なナノメートルサイズの相界面析出物はFE-TEMをベースとする分析電子顕微鏡法によって可視化かつ分析可能な範囲であった。しかしながら、極微細析出物による分散強化を活用した熱延鋼板は、今後の多様な材料特性要求に応じて、更に高精度な析出制御が必要になってくると考えられる。例えば、従来の顕微鏡技術では直接的評価が困難なサブナノメートルサイズの析出初期あるいはクラスターレベルの構造を積極的に利用する新しい高強度鋼板の開発も十分に想定される。析出現象の全体像把握と、個々の析出の究極的な評価は益々重要になってくるものと考えられる。既に、種々のアプローチによる多面的な解析の可能性が示されている。例えば、最近ではXAFS (X-ray Absorption Fine Structure) や中性子小角散乱法等による非破壊的な手法による析出挙動評価への適用も行われている^{21, 22)}。電子顕微鏡は、観察可能な視野範囲で微細析出物の量、サイズ、分布形態さらには組成まで幅広い評価に適用されてきた。しかしながら、対象となる析出物種の多様化、個々のサイズ減少により、材料特性に直接影響する支配的現象の見極めは容易ではない。析出現象に関して、より代表性の得られる他の手法が発展すれば、電子顕微鏡は、これまでも増して析出機構の素過程解明に迫るより精緻な解析ニーズに対応していくことが重要になってくると思われる。

参考文献

- 高橋学：新日鉄技報，378 (2003)，2-11.
- 細谷佳弘：ふえらむ，11 (2006) 12，773-778.
- 国重和俊，上路林太郎，富田俊郎：ふえらむ，11 (2006) 12，784-789.
- 天野虔一：大学教材 鉄鋼工学，牧正志 監修，JFE21世紀財団，(2006)
- 例えば，C. Ouchi, T. Sanpei, T. Okita and I. Kozasu : Proc. of 'Hot deformation of austenite' ed. by J.B. Balance, New York, The Metallurgical Society of AIME, (1977), 316-340.
- A.T. Davenport, F.G. Berry and R.W.K. Honeycombe : Met. Sci. J., 2 (1968), 104.
- 佐藤馨，仲道治郎，山田克美：顕微鏡，40 (2005) 3，183-187.
- Y. Funakawa, T. Shiozaki, K. Tomita, T. Yamamoto and E. Maeda : ISIJ Int., 44 (2004), 1945-1951.
- 瀬戸一洋：工業材料，52 (2004)，22-25.
- N.K. Balliger and R.W.K. Honeycombe : Metallurgical Transaction A, 11A (1980)，421-429.
- 鈴木朝夫，三島良直：電気製鋼，55 (1984) 2，131-137.
- R.M. Brito and H.J. Kestenbach : J. Mat. Sci., 16 (1981)，1257-1263.
- P. Li and A. Todd : Metallurgical Transactions A, 19A (1988)，2139-2151.
- P.B. Hirsh, A. Howie, R.B. Nicolson, D.W. Pashley and M.J. Whelan : Electron Microscopy of Thin Crystals, London, Butterworth, (1965), 424-427.
- R.F. Egerton : Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope 2nd ed., Plenum Press, New York, (1986), 304-305.
- 倉田博基：顕微鏡，36 (2001) 3，217-219.
- K. Yamada, K. Sato, H. Kurata and T. Kobayashi : JEM, 48 (1999) 1，9-15.
- M. Hatteland and H.-O. Andren : Acta mater., 49 (2001)，2123-2128.
- 山田克美，佐藤馨，仲道治郎：JFE技報，(2006) 13，18-24.
- 例えば，Lozano-Perez, G. ShA, J.M. Titchmarsh, M.L. Jenkins, S. Hirose, A. Cerezo and G.D.W. Smith : J. Mater. Sci., 41 (2006)，2559-2565.
- 例えば，M. Nagoshi, T. Kawano, K. Sato, M. Funakawa, T. Shiozaki and K. Kobayashi : Physica Scripta., T115 (2005)，480-482.
- 例えば，F. Perrard, A. Deschamps, F. Bley, P. Donnadieu and P. Maugis : J. Appl. Cryst., 39 (2006)，473-482.

(2007年9月18日受付)