

今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

鉄鋼のα/γ相変態中の炭素分配解析

Analysis of Carbon Partitioning at α / γ Phase Transformation in Steel

山下孝子 Takako Yamashita 主任研究員

JFEスチール(株) スチール研究所

$\langle \mathbf{I} \rangle$ はじめに

この度「私の論文」で、拙著「高精度FE-EPMAによる低炭 素鋼の初析フェライト変態初期における炭素の分配¹⁾」を執 筆するに至った背景について紹介する機会をいただいた。

筆者は大学の物理学科を卒業して旧川崎製鐵に入社した が、入社時は表面分析を中心とする物理解析に従事してい た。人生の転機が訪れたのは1993年で、金属学を何も知ら ない筆者がThermo-Calc²⁾など熱力学平衡計算を担当せよと 辞令を受けた。それからは、計算というよりも金属学や材料 の勉強に没頭したが、少しずつ熱力学平衡計算の適用例を増 やして何とか成果が出るようになった。つまり、現在の専門 である"熱力学平衡計算を軸とした計算科学による鉄鋼組織 形成"を始めてから、25年以上なので1/4世紀を過ごしたこ とになる。その間に筆者の仕事の進め方も概ね決まってき て、もとは分析をやっていせいか、とにかく材料を見ること からスタートし、ある現象に対して、計算して答えを予想し ては実験して分析法を駆使して証明するというやり方が多 かった。

その中で長い間課題になっていたのが、鉄鋼組織に対応 した微小領域の炭素の定量分析であった。Thermo-Calcの サブルーティンの拡散律速型相変態解析ソフト: DICTRA (DIffusion Controlled TRAnsformation)^{3,4)}を用いて二相域 焼鈍時の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の計算をしても、変態初期は炭素しか動 かないにもかかわらず、炭素のプロファイルは後述の理由で 測定できない。本当に計算されたようになっているのか、何 とか見たいというのが本論文のモチベーションである。

2 鋼の相変態

鉄鋼材料の組織形成において、変態と析出の過程は、通常、 核生成、成長および粗大化に分けて議論されるが、核生成速 度の計算予測には古典的核生成理論を使い、成長速度は移動 界面での局所平衡を仮定することが多い。詳細はふぇらむ入 門講座の榎本⁵の記事を熟読いただきたいが、局所平衡とは、 変態界面がその前後で成分原子の化学平衡を保ちながら移動 することであり、非平衡で起こる変態現象の理解を促進する ために導入された仮説である。

前述のDICTRAも局所平衡を前提にしている相変態の解析 手法であり、局所平衡を仮定して計算することによって、プロ グラミングは簡単になる。Fig.1に、25µm幅の矩形セルでFe-0.15/C-2.0/Si-2.0/Mn (mass%) 合金の局所平衡による γ→ α変態を、DICTRAを用いて計算した結果を示す。Fig.1a)は フェライト分率の時間変化であり、DICTRAでは $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態 が置換型元素の分配を伴わない不分配局所平衡 (No-Partition Local Equilibrium, NPLE) モードから、分配を伴う分配局所 平衡 (Partition Local Equilibrium, PLE) モードへ移行するよ うに計算される。NPLEモードで変態が進行している変態初 期におけるC,Mn,Siの元素プロファイルをFig.1b),c),d) に 示すが、NPLEモードでは炭素の拡散律速で変態が進行する が、置換型元素の分配を伴わないので、c),d)のようなスパ イクが界面に生成される。スパイクの幅は界面の移動速度お よび拡散係数で予測できるが、オーステナイト中のMnの体 拡散係数 (D_{Mn}~10⁻¹⁸ m²/s) より、DICTRAで求めた変態初 期(15s)の界面の移動速度はおよそv=10⁻⁷m/sなのでMnス パイクの幅は10⁻¹¹ mとなり原子面間隔より小さい。さらに、

* 「今回の対象論文】

山下孝子,榎本正人,田中裕二,松田広志,名越正泰:「高精度 FE-EPMA による低炭素鋼の初析フェライト変態初期 における炭素の分配」,鉄と鋼, Vol.103 (2017), No.11, pp.622-628 (第81回俵論文賞受賞)

NPLEの極端な変態モードで、置換型元素の分配は全くない と仮定して炭素のみ界面で平衡することを想定した変態モー ドがパラ平衡であり、パラ平衡モードでは置換型元素の移動 を伴わないので変態速度が局所平衡モードよりも速い。

Fig.2 a) と b) に Fe-C-Mn-Si 4 元状態図の局所平衡とパラ平 衡のフェライトの成長の界面共役線を示す。バルク組成Oを 通る炭素の component ray (4面体状態図の炭素の頂点からで て、Fe, Mn およびSi の組成比が一定となる直線)が、 $\alpha / (\alpha$ + γ)相境界と交わる点をaとし、aを一端とする平衡共役線の 他端をそれぞれた、dとする。Fig.2 a) で、cを通る炭素の等活 量面と炭素の component ray が交わる点bがこの合金の当該 温度における NPLE/PLE境界である。すなわち、Fig.1b)のC プロファイルの界面のピーク組成が Fig.2の点C であり、オー ステナイト相前方の屈折点が点b である。NPLE かパラ平衡か は、Mnのスパイクの有無あるいは炭素ピークの値で判断でき るが、Mnスパイクは前述のように変態初期では原子面間隔よ り小さく測定できない。一方、炭素のピーク高さはFig.2の点 bまたはcとdで差があるため判別可能である。

以上より、鉄鋼材料の相変態初期の粗過程を議論する上 で、炭素の定量分析は必須であった。

3 Cアナライザーによる 微小領域の炭素分析⁶⁾

従来、鋼中の定量分析に用いられてきたEPMAは、測定時 に試料表面に蓄積する炭素汚れ、すなわちコンタミのため に、炭素の定量評価が困難である。これは、試料の表面や周 辺に存在するハイドロカーボン等の汚染物質が入射電子線と



Fig.1 Calculated volume fraction of a) α phase, b) C profiles, c) Mn profiles, and d) Si profiles in isothermal annealed at 750°C using DICTRA.



Fig.2 a) Local equilibrium (ac) and b) paraequilibrium interfacial tie-line (ad) for the growth of ferrite in an Fe-C-Mn-Si alloy (O). O' is the projection onto the basal plane or Fe-C-Mn phase diagram.

相互作用して試料表面に炭素を蓄積するもので、これまでは 研磨など試料前処理で試料表面に残存する汚れを極力低減す ることや、測定室内の試料直上に液体窒素の冷却トラップを 設置することで、測定中に蓄積するコンタミを低減してCを 測定してきた。しかしながら、従来装置では点分析でも0.1% 程度の炭素分析しかできなかった。すなわち、鋼の組織に対 応した炭素分布を得ることは"無理"だと考えられていた。

このような背景の中、電界放出型(Field Emission:以下 FEと略す)電子銃を搭載した電子線プローブX線マイクロア ナリシス(EPMA):FE-EPMAを用いて、鉄鋼の二相域焼鈍 板の炭素の定量ライン分析を最初にトライしたのは大沼ら⁷⁾ である。EPMAの炭素用の一般的な分光結晶であるLDE2H を用いた分析のためS/Nの悪いデータであるが、Fig.1b)に 示したようなフェライト生成に伴うオーステナイト相界面 への炭素の吐き出しによるピークが測定された。この手法 は、その後改良されて宮本、古原らのグループによって活用 され、Fe-C-X(X=Mn,Mo,Siおよび4元系)のα/γ界面前方 の炭素濃度を広範囲に測定している⁸¹⁰⁾。しかし、これらの測 定は1次元のライン分析であり、他にもアトムプローブ¹¹⁾や STEMを用いた方法¹²⁾が試みられているが、破壊分析あるい は局所的な分析であり、2次元の炭素分布を得る方法ではな かった。

筆者が、2次元の炭素分布測定すなわち面分析にこだわっ たのは、鉄鋼の相変態において、学会などでよく、この界面 は動いているがこっちの界面は動いていないという議論が されていたので、同じ時間を経過する多くの界面を同時に 捉えたいという思いがあったからである。そこで、非破壊分 析で面分析ができる FE-EPMAをベースに、コンタミを大幅 に削減する特殊仕様を組み込んだ独自のEPMA (Cアナライ ザー)を開発した⁶。

Cアナライザーのコンタミ低減・抑制技術は、

- 1) 試料周辺に浮遊するハイドロカーボンの除去
 - … 試料室および試料準備室へのプラズマ照射装着、液 体窒素トラップ装備
- 2) 測定中における試料へのハイドロカーボン蓄積抑制
 - … 試料温度を100℃以下に保持できるFE-EPMA用加 熱ステージ使用
- 3) 高感度化による測定時間の大幅削減

… 炭素用分光結晶を3台併用し信号を加算する の3点である。

まず、従来から用いられている試料直上の液体窒素冷却ト ラップ設置はコンタミ削減に必須である。加えて、プラズマ 照射については、プラズマによるEPMAの検出器へのダメー ジを避けるために検出器前に保護板を新たに設置することに よって、FE-EPMAでは初めて測定室へプラズマ照射装置を 装着した。しかしながら、液体窒素トラップやプラズマ照射 だけでは測定中の電子線照射時間増加とともにプラズマ照射 の効果がなくなりコンタミが蓄積することが明らかになった ので、2点目の技術として、EPMAでは初となる加熱ステー ジを作製した。加えて、測定感度を向上させることで測定時 間を短縮するために、炭素用の分光結晶 (LDE6H) を通常1 台のところを3台搭載した。これにより炭素のX線強度は加 算されて3倍になる。

さらに測定条件の検討により¹³⁾、C=0.001から0.68mass% の範囲でいずれも0.003mass%以下の定量精度を達成した。

以上が表向きの紹介であるが、これらのコンタミ削減技 術の1つ1つはSEM観察時のノウハウであり、新しい技術 ではない。液体窒素トラップは従来技術であり、プラズマ照 射もEPMAでの適用例は少ないが一般的に使用されている 方法である。さらに、試料加熱によるコンタミ削減は、サン プルをSEM内に入れるときにドライヤーで温める(軽く熱 する)とコンタミが付きにくいので、加熱がコンタミ削減に 効果があることはわかっていた。予備実験としてSEM内に PCTサーミスターを持ちこんで加熱しながら像観察を行っ たところ、全くコンタミが蓄積しなかったので、迷うことな くEPMAの試料ホルダーを加熱できるように改造した。

また、炭素用の検出器3台搭載は、日本電子(株)で複数の 検出器の信号を加算する結晶加算という技術をちょうど開発 済だったので、検出器を選定して搭載すればよかった。これ については、5チャンネルあるうち3チャンネルを炭素専用 にするため、通常のFE-EPMAとしてのパフォーマンスは落 とすことになる、というところで多少の迷いはあった。

このように、考えられることをすべて組み込んで装置を作 製したわけであるが、それで高い炭素分析精度が得られるか はやってみないとわからないというのが正直なところであっ た。結果は、複数の策を組み合わせることにより、非常にうま くいった。特に、試料加熱の効果が非常に大きいことが明らか になり、また、測定室内のプラズマ照射によりチャンバー内部 のコンタミが大幅に削減されたため、電子線照射によるコン タミ蓄積機構も明確になった¹³⁾。以上より、コンタミの影響を 極力避ける条件で測定することで面分析が可能になった。

オーステナイト相中の炭素量が一定となる Fe-0.15/C-2.0/ Si-1.5,2.0/Mn (mass%) 合金を 750 ℃または 800 ℃で 1800s 保 持したサンプルを用いて、Cアナライザーによる相中の炭 素濃度と Fig.1b)の1800sの炭素プロファイルの平らな部 分の値を比較した。結果を Fig.3 に示す。図には、従来の FE-EPMA (LDE6H1台で液体窒素トラップあり)で測定した結 果も併せて示すが、従来の装置では測定値にばらつきが大き い。測定チャンスによっては DICTRAの計算結果と一致する 値も得られているが、C濃度が 0.3mass%の測定でも 0.1%程 度のばらつきがあることがわかる。ここで、Cアナライザーの測定結果は複数の測定結果がほぼ同じ値に一致しているということを強調したい。さらに、従来装置の測定値の△は FE-EPMAによる炭素測定を始めた初期のころのデータ、▲ は同じサンプルを1年後に測定したデータであり、試料調整 や測定のノウハウの蓄積によって、測定値のばらつきが小さ くなっていることがわかる。

すなわち、Cアナライザーは、試料調整よしあしや測定の ノウハウなどによっても変動する炭素の定量を、だれが測定 しても、測定日をまたがっても再現性よく同じ値に定量が可 能であるということで、非常に意味のある装置である。

4 Cアナライザーによるα/γ界面の 炭素分析

開発した装置を用いて、Fe-0.15/C-2.0/Si-1.5/Mn (mass%) 合金のオーステナイト化後に750℃,15s保持した試料のC定 量面分析結果および同視野を低加速FE-SEMで観察した組 織とともにFig.4に示す。図には面分析中心の矢印(⇒)位置 をライン分析したプロファイルも同時に示すが、マルテンサ イト相の中心はバルク濃度(C=0.15mass%)であり、フェラ イト成長とともに吐き出されたCが界面に濃化している様子 が明確に測定されていることがわかる。面分析を見ると、ラ イン分析を行った界面以外に界面への濃化が見られない箇所 もあり、界面によって変態速度に差があると予想される。

次に、Fe-0.15/C-2.0/Si-1.5, 2.0/Mn (mass%) 合金の750℃ および800℃ 15s保持材のCアナライザーによるC定量面分析 データを用いて、同時に測定された同一試料の複数界面の炭 素濃度を読み取ることによって、それぞれの試料の相変態初期 における炭素分配挙動が、局所平衡が支配的なのかパラ平衡 が支配的なのかを考察した。相変態がNPLEで進行している かパラ平衡で進行しているかは、前述のようにマトリクス濃度 の差はわずかなため、界面のピークの炭素濃化で判断するのが よいと考えられる。しかも、界面の炭素濃度は結晶粒径によら ないため、FE-EPMAの空間分解能では多少荒いが、測定点数 を増やすことで界面に濃化する炭素濃度の評価を試みた。

本論文の結論のデータとなるが、Fig.5に読み取った界面の 炭素分析値とThermo-calcを用いて計算したパラ平衡による α / γ 相境界およびT₀組成、NPLE/PLE遷移組成を併せて示 す。Fe-0.15/C-2/Si-1.5/Mn (mass%) 合金では750 C および 800 Cの $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態において15sの変態初期では一部はパラ平 衡モードで変態が進行するが、Fe-0.15/C-2/Si-2/Mn (mass%) 合金では、750 C,15sからNPLEモードで変態が進行している ことが明らかになった。鋼の相変態で初析フェライトの成長



Fig.3 Comparison of C content between measurement value of C-analyzer and DICTRA.



Fig.4 SEM images and quantitative carbon mapping and line analysis of alloy A for annealed at 750°C ,15s using the developed FE-EPMA.



Fig.5 Results of Carbon composition measurement in *γ* phase superimposed on paraequilibrium phase diagram and To composition, NPLE/PLE transition composition.

でNPLEモードよりも前の段階に存在すると考えられている パラ平衡モードでの成長が成分原子の濃度分析により確認さ れた例は初めてであり、今回開発したアナライザーによる高 精度のC分析により可能になった面分析により、数多くの界 面を同時に測定できるようになったため、異なった変態モー ドの界面も捉えることができたのではないかと考えている。

5 おわりに

炭素の分析は鉄鋼の相変態の分野において新しい局面であ り、宮本、古原のグループから多くのデータが発表されてい るが、Cアナライザーの開発により、精度をあげた測定と面 分析により多くの界面が同時に測定可能になったという点で 俵論文賞を受賞させていただいたと考える。本論文の続報¹⁴⁾ として、炭素量を変化させた合金を用いて界面の炭素濃度が どのように変化するか測定したが、多くの界面を測定すれば するほど、使用したモデル鋼のγ→α変態は、局所平衡の理 論通りに変態が進行しているということを改めて認識して いる。局所平衡はHillertが最初に提唱した考え方だと聞いた が、Fig.2のように状態図より推定できることとはいえ、材料 の変態挙動を測定してみて、実際に理論通りになっているこ とがわかると、やはり最初に理論を提唱したHillert先生に改 めて感銘を受けた。

二相域焼鈍を活用する鋼板開発において、炭素の分配挙動 を知ることは重要であるが、今後は、複雑なケースも含めて、 理論と実験との比較を行っていきたいと考えている。

参考文献

 山下孝子,榎本正人,田中裕二,松田広志,名越正泰:鉄 と鋼,103 (2017),622.

- 2) J.Agren: J. Phys. Chem. Solids, 43 (1982), 385.
- 3) J.O.Andersson, L.Hoglund, B.Jonsson and J.Agren : Fundamentals and Applications of Ternary Diffusion, ed. by G. R. Purdy, Pergamon Press, (1990), 153.
- 4)山下孝子:日本金属学会セミナー「材料における拡散 基礎および鉄鋼材料における拡散と関連現象」テキスト, 鉄鋼における拡散型相変態の解析,東京,(2014)
- 5) 榎本正人:ふぇらむ,24 (2019),204.
- 6) T. Yamashita, Y. Tanaka, M. Nagoshi and K. Ishida : Sci.
 Rep., 6 (2016), 29825, DOI : 10.1038/srep29825.
- 7)大沼郁雄、山崎真吾、山下孝子、榎本正人:日本鉄鋼協会 「鋼の拡散型組織形成に及ぼす合金元素の影響」フォーラム報告書、(2010)、7.
- 8) Z.-Q.Liu, G.Miyamoto, Z.G.Yang and T.Furuhara : Acta Mater., 61 (2013), 3120.
- 9) Y.Xia, G.Miyamoto, Z.G.Yang, C.Zhang and T.Furuhara: Acta Mater., 91 (2015), 10.
- H.-D.Wu, G.Miyamoto, Z.G.Yang, C.Zhang, H.Chen and T.Furuhara : Acta Mater., 133 (2017), 1.
- 11) X.Zhang, G.Miyamoto, T.Kaneshita, Y.Yoshida, Y.Toji and T.Furuhara : Acta Mater., 154 (2018), 1.
- 12) 荒井重勇,高橋可昌,網野岳文,吉田要,山本悠太,樋口 公孝,山本剛久,武藤俊介:金属,86 (2016),1085.
- 13) Y.Tanaka, T.Yamashita and M.Nagoshi : Microscopy, 66 (2017), 68, DOI : 10.1093/jmicro/dfw102.
- 14) 山下孝子, 榎本正人, 田中裕二, 松田広志, 奥田金晴:鉄 と鋼, 105 (2019), 1008.

(2019年8月23日受付)

53