



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

アトムプローブを用いた鉄鋼材料微視的組織解析

—微細 TiC 析出物による強化能について—

Dislocation-particle Interaction Force in TiC-precipitation-strengthened Steel

小林由起子 日本製鉄（株） 技術開発本部
先端技術研究所 解析科学研究所
Yukiko Kobayashi 主幹研究員

1 はじめに

省エネルギーやCO₂削減に直結する鉄鋼材料の軽量化のため、鋼の高強度化が進められている。種々の合金元素添加および加工熱処理を通し、相分率、結晶粒径、転位密度の制御、さらには粒子分散強化（析出強化）、固溶強化と、複数の強化機構が組み合わせられる。析出強化は実用上重要であり、チタン（Ti）、ニオブ（Nb）、バナジウム（V）等の炭化物生成能の高い元素の添加と加工熱処理の制御により得られる、フェライト中のTiC、NbC、VC等合金炭化物のナノメートルサイズの析出物が高強度熱延鋼板において活用されている¹⁾。これらの合金炭化物はNaCl構造を有し、母相のフェライトとBaker-Nuttingの方位関係で板状に整合析出することが知られており²⁾、微細に分散させることができるため、析出状態を上手く制御できれば微量の合金添加量でも鋼の強度を大きく高めることができる。合金炭化物による鉄鋼材料の強化に関する研究は、主にフェライト変態時の相界面析出や焼入れ焼戻しによる時効析出を生じさせた鋼材により多数なされており、機械的特性等の知見が得られている³⁾。

一方で筆者らのグループでは、効率的な析出強化の活用を目指し、TiC析出物による純粋な析出強化能を調べるため、転位強化の影響のない独自のモデル鋼を用い、固溶から析出初期を含めた析出物粒子による析出強化量の系統的な見積もりを試みた。これらは観察が難しかったこともあり、従来十分に調べられていなかったが、アトムプローブを適用することで非常に微細な状態から析出状態の定量を行った。しかしながら、本研究を開始した当初は鉄鋼材料実用鋼を対象としたアトムプローブ研究は多くなかったため、各合金元素について元素定量性が得られるのかどうかや特有の問題点がない

か等についても予め調べた。今回、一連の取り組み例を紹介する。

2 アトムプローブの鉄鋼材料適用のための定量性、問題点の把握

アトムプローブは、試料中の原子一つ一つに対して、電界蒸発という現象を利用して元素種と三次元位置を特定する手法であり、条件にもよるがサブナノメートルレベルの位置分解能と優れた検出下限が特徴であり、原理的には軽元素から重元素に至るまですべての元素種の測定が可能である⁴⁾。したがって、材料組織中の添加元素の偏析、分配、析出、固溶の状態を直接可視化して調べることができ、鉄鋼材料への応用が進められている⁵⁾。これらの原子の存在状態は材料特性に直結するため、定量化することで特性との関係の理解をより進めることができると考えられる。

アトムプローブは先鋭な針試料に高電圧を印加することで、試料を表面から電界蒸発させイオン化した原子を直接検出器でとらえるため、試料を構成する全ての原子を適正に電界蒸発させることが定量性を得るための基本である。しかしながら、元素種毎の電界蒸発のしやすさの違いが問題になることがある。電界蒸発のしやすさは、純金属については過去に求められていたが、鉄合金中の添加元素については、その元素の純金属中の原子と異なり、周囲を鉄原子に囲まれた原子であるため、鉄原子と結合している。その場合の電界蒸発のしやすさは、純金属中の場合とは異なるはずである。そこで、我々は鉄鋼材料に添加される代表的な合金元素を固溶させたフェライト単相鉄合金を用いて、電界蒸発に影響するアトムプローブの測定条件として試料温度等を変化させる実験

を行った。一連の実験により、試料温度が低いほど検出組成は実際の合金組成に近いが、一方で試料温度上昇による検出組成のずれは元素種により大きく異なり、その傾向から電界蒸発のしやすさの順は $\text{Cu} > \text{Cr} > \text{Mn} \sim \text{Mo} > \text{Fe} > \text{Ti} \sim \text{Si}$ であることを明らかにした⁶⁾。適正に測定条件を選択しなければ、Feより電界蒸発しやすい(優先蒸発)元素は実際の濃度よりも低く検出され、Feより電界蒸発しにくい(優先遅延)元素は実際の濃度よりも高く検出されることになる。Feとの二元系状態図と比較すると、Feと相分離を示す元素は特に優先蒸発しやすく、全率固溶する元素はFeと同程度、規則構造を形成する元素は優先遅延しやすくなっており、この傾向はFe原子と固溶原子との結合力と相関することがわかった。このような実験により、鉄鋼材料に添加される代表的な合金固溶元素の分析において、定量性が得られるアトムプローブの測定条件を把握した上で、実際の解析に利用した。

一方で、鉄鋼材料で最も重要な合金元素である炭素(C)については、結晶方位等に影響され、原子の検出位置実際の位置と大きく異なる場合があり^{7,8)}、これを材料中の析出物や偏析原子等と見間違えないように注意が必要である。アトムプローブにおいては測定原理に由来して収差や定量性、原子数え落とし等の問題が含まれており、それらの現象を理解した上で活用する必要がある^{9,12)}。

③ フェライト鋼中のTiC析出挙動および強化能定量化

3.1 ナノTiC析出物粒子の転位に対する抵抗力の粒子サイズ依存性

析出強化量は、主に析出粒子間の距離(粒子隙間間隔)と粒子1個あたりの抵抗力(粒子が転位の運動を妨げる力)により記述され、粒子間距離に反比例、かつ、粒子1個あたりの抵抗力に比例する¹³⁾。粒子間距離は粒子が母相に均一分散したことを仮定すると、粒子サイズと個数密度の観察により決定できる。しかし粒子1個あたりの抵抗力のその粒子サイズ依存性は必ずしも調べられていなかった。これは、粒子強化機構は様々あり、析出物粒子の種類、形態により異なるためである¹⁴⁾。

高木¹⁵⁾により、粒子強化機構を粒子の摩擦力とし、粒子のせん断強度が粒子の抵抗力に比例するとしたときには、特に鉄より硬い炭化物は大きな強化量が見込まれ、なかでもTiCは最も硬さが高く粒子径が6 nmより大きければ転位にせん断されないと予想されている。粒子がせん断されない場合には、粒子1個あたりの抵抗力は上限に達しており、鋼中に同じ体積分率の析出物を含む場合は、粒子径が小さいほど粒子個数密度が高まり粒子分散強化量は大きくなる。これに対し

て粒子がせん断されるほど小さい場合は、粒子1個あたりの転位に対する抵抗力が小さくなるので、粒子個数密度がより高くても析出強化量がどのように変化するかは、粒子抵抗力との兼ね合いにより決まる。したがって、実用鋼で用いられるナノメートルサイズの微細析出物において、粒子1個あたりの抵抗力の粒子サイズ依存性を調べることで、その粒子の粒子強化機構が議論でき、析出強化量の予測が可能になると考えた。

本研究では、TiC粒子の抵抗力の粒子サイズ依存性をアトムプローブを用いて実験的に求める試みを行った。炭素を含む鋼では、オーステナイトからフェライトに相変態する際に転位が導入されることによる転位強化が生じ、析出物生成のための熱処理を行うと、転位の回復等に伴う強度変化も同時に生じるため、析出強化量の変化を分離できない。そこで、変態のない高Al鋼を用いることで、転位強化の影響を完全に排除し純粋な析出強化量の見積もりを可能とした。溶体化熱処理により得られたTiとCの過飽和固溶状態かつ転位のほとんどないフェライトからの等温時効熱処理により、鋼材内において均一であり、固溶状態から数ナノメートルサイズまで析出状態を変化させ、強度変化においては重時効から過時効領域に至るまでの時効熱処理材を得た。

図1に、アトムプローブ測定により調べた580℃等温時効材のTiC析出物粒子のサイズ、個数密度、Ti固溶濃度の時効時間変化を示す¹⁶⁾。アトムプローブ測定では析出物の体積が構成原子数として得られるので、サイズは析出物粒子形状が球状と仮定した直径(球換算直径)とした。TiC粒子直径は時効時間とともに大きくなり、ピーク時効領域付近でサイズの増大が停滞し、このとき球換算直径で2-3 nmであった。個数密度は重時効領域では上昇、ピーク時効領域で若干減少、過時効領域で減少し、Tiの固溶濃度は重時効領域で急激に減少した。これらの挙動は古典的核生成理論における核生成、成長挙動とおおよそ対応していた¹⁷⁾。なお、球換算直径が2 nm以上では明確な板状の析出物として観察された。図2には、引張試験から見積もった析出強化量との関係から、粒子ピンニングモデル¹³⁾の式を用いて求めた、TiC粒子1個あたりの抵抗力の粒子サイズ依存性を示す¹⁶⁾。球換算直径で2-3 nmまでは粒子直径の増加に対して抵抗力が直線的に上昇し、それ以降は約4 nmまで変化しなかった。この結果は、球換算直径2-3 nmのTiC粒子が析出強化に有効であることを示す。また、当該サイズ領域においては、以前に同じ実験手法で見積もられたCu粒子の抵抗力¹⁴⁾よりも大きな値を示しており、TiCは転位との強い相互作用を示すことがわかった。これは粒子強化機構の違いによると考えられ、軟質なCu粒子による粒子強化は剛性率効果に主に起因すると提案されている¹⁴⁾が、硬質なTiC粒子の場合は主に摩擦力¹⁵⁾、さらに整合析出

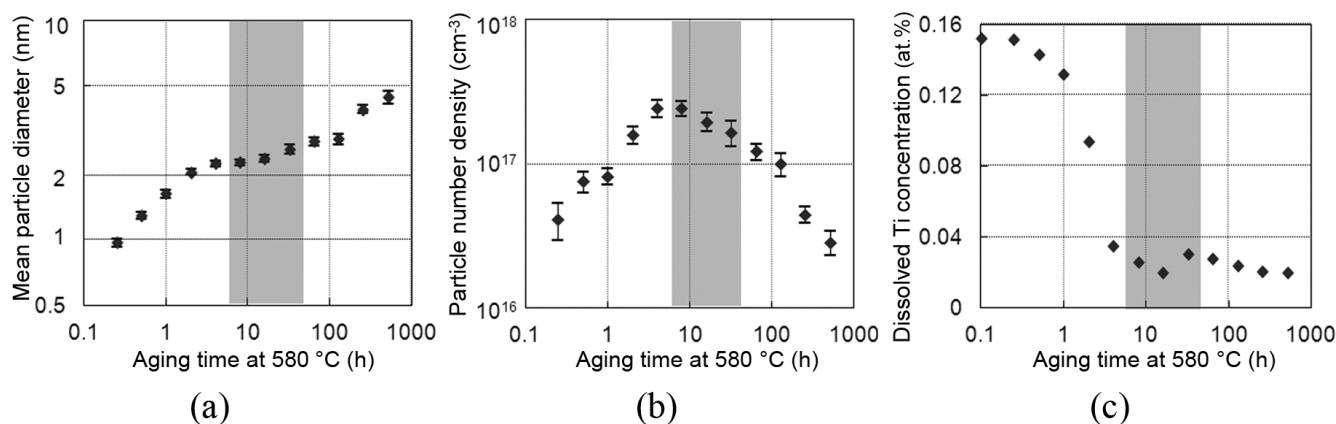


図1 Fe-0.03C-0.1mass%Ti鋼の溶体化後580°C等温時効材の析出状態変化 (a) TiC粒子サイズ、(b) TiC粒子個数密度、(c) Ti固溶濃度 色付きの領域はピーク時効領域を示す¹⁶⁾

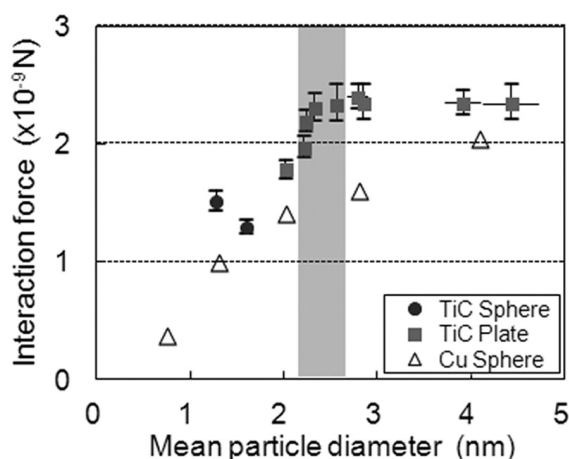


図2 TiC粒子およびCu粒子1個あたりの抵抗力の粒子サイズ依存性^{14,16)}

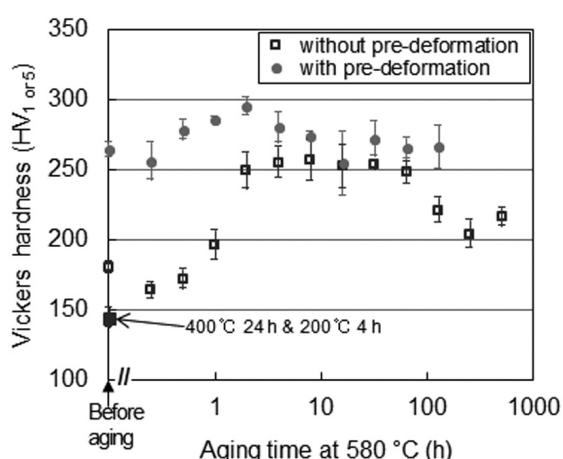


図3 無加工材および予加工材の、580°C等温時効熱処理によるビッカース硬さ変化²²⁾

により生じる整合ひずみの効果¹⁸⁾に起因すると推測している。以上の取り組みにより、鋼中のナノメートルサイズのTiC析出物による強化能を実験的に見積もることができた。

また、析出物の化学組成を知ることは合金組成設計や析出挙動の理解のために重要であるが、本鋼のTiC析出物の組成については詳細な実験により、原子数比でC/(C+Ti) ~0.4と見積もられている¹⁹⁾。これは析出物内のC位置に原子空孔を含むことを意味しており、合金炭化物による水素トラップとの関係も議論されている²⁰⁾。

3.2 転位がTiC析出挙動に与える影響

同じモデル鋼を用いて、転位がTiCの析出におよぼす影響を調べた。実用鋼においては転位を高密度に含むフェライトに析出することになるため、この知見は重要である。鋼中のCu析出物に対してはマルテンサイトや加工フェライトを用いた実験により転位の影響が研究されており、予加工によ

り導入された転位の存在によりCu粒子の核生成が促進されることが報告されている²¹⁾。合金炭化物の析出の場合、合金炭化物を構成する置換型元素(Ti)と侵入型元素(C)との拡散の違いが影響する可能性がある。本モデル鋼においては溶体化処理により転位密度が非常に低いフェライト母相にTiとCが過飽和に固溶しているため、この段階で冷間加工を行うことで転位密度を桁違いに高めることができる。本研究では、予加工の有無により転位密度が大きく異なる場合のTiC析出挙動を比較し、転位の影響を調べることを目的とした。

試料は、3.1節で述べた580°C等温時効材を無加工材として、これに対して溶体化熱処理後に真ひずみ0.5に対応するスエージング加工を施し、以降同様に時効熱処理を行う予加工材を作製した。

図3に、無加工材および予加工材の580°C等温時効熱処理後のビッカース硬さを示す²²⁾。予加工材では加工硬化により時効前の硬さが高まっており、また時効熱処理による強化量

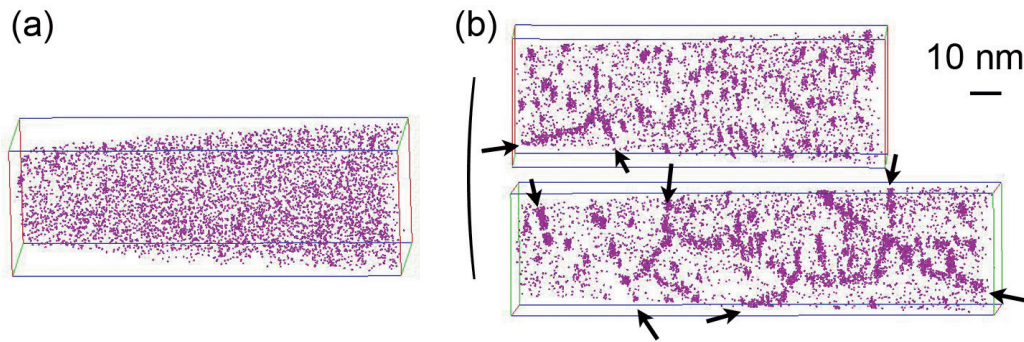


図4 (a) 無加工材および (b) 予加工材の580°C 0.5h時効後のTi原子マップ 矢印は転位位置を示す^{16,22)}

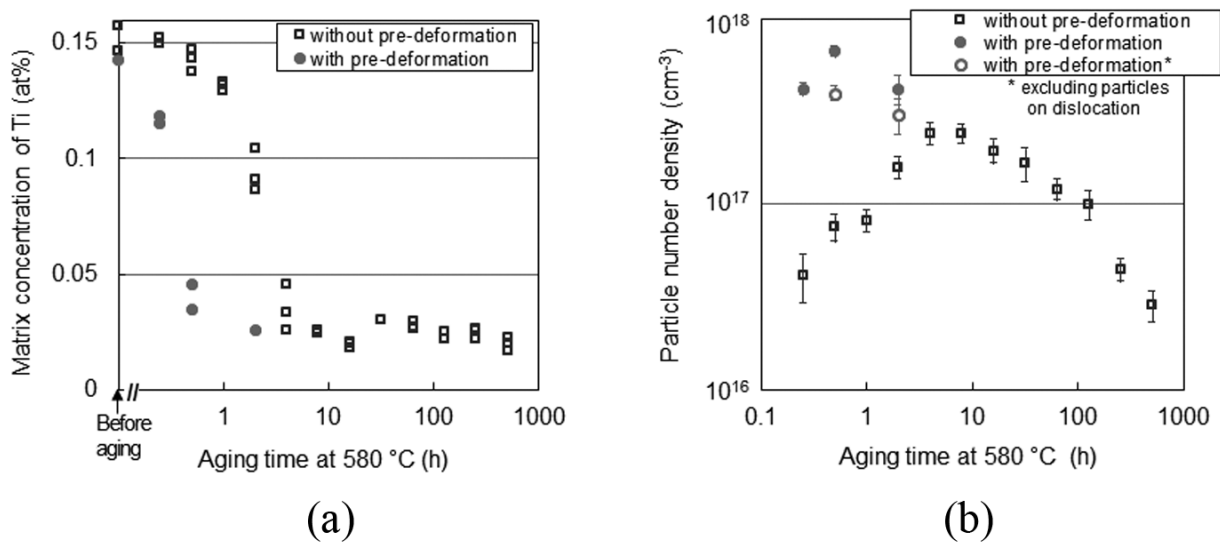


図5 無加工材および予加工材の580 °C等温時効における (a) 固溶Ti濃度および (b) TiC粒子個数密度変化^{16,22)}

が無加工材に比べて小さくなるのは従来知見通りだが、ピーク時効領域を見ると無加工材では4-32 hであるのに対し、予加工材では2 h付近にあり、早期化が見られた。図4に、無加工材および予加工材の580°C 0.5 h時効材のアトムプローブ測定で得られたTi原子マップを示す^{16,22)}。無加工材では固溶状態のTiが多く残っているのに対し、予加工材では析出がより進んでおり、転位と見られる線上だけでなく、母相にも均一に微細析出している。図5には、Ti固溶濃度およびTiC析出物の個数密度の時効時間変化を示す^{16,22)}。予加工を施すことにより、その後の等温時効熱処理においてTiの固溶濃度が急峻に低下する時間が早期化しており、またTiC析出物の個数密度における最高値が高まることがわかった。この結果は、加工により導入された転位上への優先核生成析出だけでは説明できず、予加工により析出の核生成の活性化エネルギーが低くなったとする説明が必要である²³⁾。光学顕微鏡観察および電解抽出残渣法を用いた粗大な析出物量の測定により、無加工材では微細TiC析出物に先駆け粗大なセメンタイ

ト(Fe₃C)が生成することをとらえた。一方の予加工材では、セメンタイトを経ずに転位へのC原子の偏析が生じていた。以上の実験結果を基に、無加工材では時効中にセメンタイトが生成しそれが溶解することでCが供給されTiCの析出が進むのに対し、予加工材では加工によって導入された高密度の転位が固溶C原子の安定サイトとなりセメンタイトの生成が抑制され、実質的に固溶C濃度の高い状態から直接TiCが析出するため、過飽和度が高まり活性化エネルギーが下がることでTiCの析出が促進されたと考えた。以上に述べたようなアトムプローブを用いた原子レベル解析に加え、鋼材の工夫によって、純粋な析出強化量や組織形成挙動への影響の理解を進めることができた。

4 おわりに

析出強化の有効活用を目指した基礎研究として、フェライト中のナノメートルサイズのTiC析出物について実験的に析

出強化能を調べる試み、および析出挙動への転位の影響調査を、アトムプローブを用いて行った。また、それに先立ち、アトムプローブを鉄鋼材料に適用するための定量性における問題点を把握した。鉄鋼材料中の添加元素の存在状態がナノメートルサイズで鋼材特性に大きく作用していると考えられる現象は上記で述べた他にも多数あり、アトムプローブを用いた材料解析は今後も重要になると考えられる。解析技術を活用した現象解明により、基礎知見を積み重ねていくことで、鉄鋼材料の特性向上や資源の有効活用につながる提案をしていきたい。

参考文献

- 1) Y. Funakawa, T. Shiozaki, K. Tomita, T. Yamamoto and E. Maeda : ISIJ Int., 44 (2004), 1945.
- 2) R. G. Baker and J. Nutting : Precipitation Processes in Steels, The Iron and Steel Institute, London, (1959), 1.
- 3) N. Kamikawa, Y. Abe, G. Miyamoto, Y. Funakawa and T. Furuhashi : ISIJ Int., 54 (2014), 212.
- 4) 宝野和博 : ふえらむ, 4 (1999), 474.
- 5) 張咏杰, 宮本吾郎, 古原忠 : ふえらむ, 25 (2020), 721.
- 6) Y. Yamaguchi, J. Takahashi and K. Kawakami : Ultramicroscopy, 109 (2009), 541.
- 7) Y. Kobayashi, J. Takahashi and K. Kawakami : Ultramicroscopy, 111 (2011), 605.
- 8) B. Gault, F. Danoix, K. Hoummada, D. Manginck and H. Leitner : Ultramicroscopy, 113 (2012), 182.
- 9) B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney and S. P. Ringer : Atom Probe Microscopy, Springer, New York, (2012).
- 10) M. Thuvander, J. Weidow, J. Angseryd, L. K. L. Falk, F. Liu, M. Sonestedt, K. Stiller and H.-O. Andrén : Ultramicroscopy, 111 (2011), 604.
- 11) G. Miyamoto, K. Shinbo and T. Furuhashi : Scr. Mater., 67 (2012), 999.
- 12) J. Takahashi, K. Kawakami and D. Raabe : Ultramicroscopy, 175 (2017), 105.
- 13) L. M. Brown and R. K. Ham : Dislocation-Particle Interactions, ed. by A. Kelly and R. B. Nicholson, Strengthening Methods in Crystals, Applied Science Publishers Ltd., London, (1971), 9.
- 14) J. Takahashi, K. Kawakami and Y. Kobayashi : Mater. Sci. Eng., A535 (2012), 144.
- 15) 高木節雄 : ふえらむ, 25 (2020), 277.
- 16) Y. Kobayashi, J. Takahashi and K. Kawakami : Scr. Mater., 67 (2012), 854.
- 17) R. Kampmann and R. Wagner : Decomposition of Alloys : the Early Stages, ed. by P. Haasen, V. Gerold, R. Wagner and M. F. Ashby, Pergamon Press, Oxford, (1984), 91.
- 18) 日本金属学会編 : 講座・現代の金属学 材料編3 材料強度の原子論, 日本金属学会, (1985), 132.
- 19) Y. Kobayashi, J. Takahashi, K. Kawakami and K. Hono : Microscopy and Microanalysis, 27 (2021), 1.
- 20) J. Takahashi, K. Kawakami and Y. Kobayashi : Acta Mater., 153 (2018), 193.
- 21) N. Maruyama, M. Sugiyama, T. Hara and H. Tamehiro : Mater. Trans, JIM, 40 (1999), 268.
- 22) Y. Kobayashi, J. Takahashi and K. Kawakami : Acta Mater., 176 (2019), 145.
- 23) 宮崎亨 : まてりあ, 53 (2014), 363.

(2021年7月21日受付)

先輩研究者・技術者からのエール

東北大学 金属材料研究所 准教授

宮本 吾郎

数年前に躍動記事を執筆したばかりの若輩の私がエールを送るというはおこがましいことではありますが、研究分野が近く鉄鋼研究に携わった経験が少しだけ長い先輩研究者として、コメントさせていただきます。

“百聞は一見にしかず”というように、材料の中で起こっていることを種々の手法で捉え、メタラジの原理・原則に基づき想像を働かせながら現象を理解し、新たな合金設計や組織制御の着想を得るところに組織解析の醍醐味があります。小林さんが取り組まれてきた三次元アトムプローブ (3DAP) は、他の手法では捉えることが難しい軽元素も含めた添加元素の分布をナノスケールかつ三次元的に検出することができる先端分析手法です。本記事にあるように、小林さんは本手法を効果的に用いて、鉄鋼材料の高強度化に活用されながらもこれまで想像するしかなかった極めて微細な合金炭化物の析出挙動やその強化能を、見事に解き明かしています。

3DAPは強力な組織解析手法ですが、様々なアーティファクトに影響され、とすれば誤った結論を導いてしまう可能性を秘めてもいます。小林さんの研究の特筆す

べき点は、“定量性が得られる3DAPの測定条件を把握した上で、実際の解析に利用”と書かれているように、3DAP測定の定量性を担保できるバックデータを丹念に得ることで定量性を高め、素過程に立ち戻った現象解明をされている点にあります。とすれば短い時間で成果を出すことを求められる昨今の情勢で、“基礎知見を積み重ねていくことで、鉄鋼材料の特性向上や資源の有効活用につながる提案”をする、という姿勢で基礎研究に取り組む小林さんのような研究者が産業界で活躍されていることに、大いに頼もしさを感じています。

企業での優れた研究は、大学研究者に対して健全な緊張感と刺激を与え、研究分野の発展をもたらします。これまでも産業界、学術界での競争や協創による切磋琢磨により、日本の鉄鋼研究の高い水準が維持されてきました。2050年のカーボンニュートラル達成に向けて、鉄鋼業界は大きな変革を迫られており、上工程のみならず組織制御・組織解析の分野でも、新たな課題が表面化してくることは間違いありません。協力しながら、時には競争しながら、課題を克服し、魅力ある鉄鋼材料の可能性をさらに引き出すべく、一緒に頑張っていきましょう。

JFE テクノリサーチ (株) フェロー

佐藤 馨

【非専門家にもわかりやすい記事】

小林由起子さんの「アトムプローブを用いた鉄鋼材料微視的組織解析」を拝読しての第一印象である。「躍動」には若手から既に第一線で活躍している研究者まで様々な方々が執筆されている。小林さんは間違いなく後者に属する研究者で、年寄りの古い経験に基づく助言など役に立たない。世界が目まぐるしく変動する今日、どうかご自身の考えで新時代を切り拓いて頂きたい。

【アトムプローブは夢の手法】

原子1個1個を分析し水素まで検出できるこの方法は究極の分析方法ともいえる。しかし、元素ごとに電界蒸発のしやすさが違う、電界蒸発収差により正しく原子位置を反映しない場合があるなど重要な課題もある。小林さんは高強度鋼の設計・開発を明確なゴールに据えた上で、果敢に欠点の克服に取り組まれている。まさに物理解析の専門家の面目躍如である。「圧倒的な組織解析力を駆使して、本質を解明することで真に優れた実用材料を世に送り出せる」との信念を持つ私が大いに共感する取組みである。アトムプローブを製造する装置メーカーが世界で1社のみとなった現在、小林さんのようなパワーユーザーこそがメーカーにもの申し、装置の健全な発展を牽引して欲しい。

【材料開発を先導してこそその先端解析】

小林さんが3章で紹介しているのは、アトムプローブの単なる分析データではなく、解析結果を読み解き、材料を設計する指針まで深めているアプローチである。必要なモデル材料を作製し、強化機構の本質を定量的に解明してこそ次のステップの材料設計につながる。計算科学との共創により是非鉄鋼材料の新しい未来を提示して頂きたい。

【世界の科学の発展を視野に】

2018年のISIJ Internationalの論文掲載国トップに中国が躍り出た。(2019年には日本がトップに返り咲いたようではあるが。)日本のアカデミアの論文発表数、被引用数さらには博士号取得者が減少していることが広く報道されている。企業における研究も危機にある。鉄鋼協会やその他の専門分野の学会でも鉄鋼会社の研究者の発表が減っていることに気づく。学会発表しないことが重要な戦略という考え方には異を唱えたい。学会の場で世界と切磋琢磨してこそ新しい展開が開け、やがては人類の幸福にも貢献できるはずである。大リーグでは変化球の投げ方を公開し合うことが技量向上、さらにはbaseballの魅了向上につながっていると聞く。一企業人であると共に「世界的小林由起子さん」としてさらに研究の深化を進めて頂きたい。