

アトムプローブを用いた
フェライト鋼中の **TiC** 析出挙動と強化能の研究

小林由起子

2020年2月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

アトムプローブを用いた
フェライト鋼中の **TiC** 析出挙動と強化能の研究

小林由起子

物質・材料工学専攻

目次

第一章 序論.....	1
1.1 本研究の背景と課題.....	1
1.1.1. 高強度鋼に活用される強化機構.....	1
1.1.2. 析出強化（粒子分散強化）.....	1
1.1.3. フェライト鋼の合金炭化物による析出強化量予測.....	3
1.1.4. 微細な合金炭化物析出物の観察方法.....	5
1.2. 課題解決の方策.....	5
1.3. 本研究の目的.....	6
1.4. 本論文の構成.....	6
参考文献.....	7
第二章 実験方法.....	9
2.1. アトムプローブ法.....	9
2.1.1. 測定原理および装置開発歴史.....	9
2.1.2. 本研究で使用した装置.....	10
2.1.3. 試料作製方法.....	11
2.1.4. 測定条件.....	12
2.1.5. データ解析.....	12
2.1.6. アーティファクト、注意点.....	13
2.2. 他の観察および分析手法.....	13
2.3. 材料試験.....	14
参考文献.....	14
第三章 鉄鋼材料応用におけるアトムプローブの定量性および他問題点把握.....	16
3.1. 緒言.....	16
3.2. 測定試料.....	18
3.3. 鉄鋼中固溶元素測定におけるアトムプローブ定量性評価.....	19
3.3.1. パルス比依存性.....	19
3.3.2. 試料温度依存性.....	19
3.3.3. Mn 測定濃度の結晶方位依存性.....	22
3.3.4. 合金固溶元素の優先蒸発傾向.....	24
3.4. フェライト中の固溶炭素定量測定の問題点.....	26
3.4.1. 固溶炭素検出における結晶方位による異常分布.....	26
3.4.2. 炭素濃淡アーティファクトの機構考察.....	28
3.5. 結言.....	30
参考文献.....	30
第四章 TiC 析出物を均一分散させたフェライトモデル鋼の作製.....	32
4.1. 緒言.....	32

4.2. 合金系の検討	32
4.2.1. マルテンサイト鋼	32
4.2.2. Al 添加フェライト単相鋼	33
4.3. Al 添加フェライト単相鋼の等温時効熱処理材の作製	37
4.3.1. 等温時効による降伏強度変化	37
4.3.2. TiC 析出状態観察	38
4.3.3. 等温時効による TiC 析出状態の変化	42
4.4. 結言	43
参考文献	43
第五章 フェライト鋼中の TiC 粒子抵抗力の粒子サイズ依存性	45
5.1. 緒言	45
5.2. 粒子ピンニングモデル	45
5.3. 純粋な析出強化量の見積もり	46
5.4. 粒子間距離の見積もり、および板状補正	48
5.5. 粒子 1 個あたりの抵抗力の粒子サイズ依存性と粒子強化機構の考察	49
5.6. Ashby-Orowan モデルによる検討	50
5.7. 析出強化量予測への応用	51
5.8. 結言	52
参考文献	53
第六章 TiC 析出挙動および析出強化量への予加工の影響	54
6.1. 緒言	54
6.2. 試料作製	54
6.3. 無加工材と予加工材の比較	55
6.3.1. 時効熱処理によるビッカース硬さ変化	55
6.3.2. TiC 析出状態の変化	56
6.3.3. セメントタイトの析出	60
6.4. 高密度転位の影響の考察	62
6.4.1. TiC 析出挙動への影響	62
6.4.2. 析出硬化量への影響	64
6.5. 結言	65
参考文献	66
第七章 フェライト鋼中微細 TiC 析出物および NbC 析出物の粒子組成の定量	68
7.1. 緒言	68
7.2. 実験方法	69
7.3. TiC および NbC 粒子の C 組成比の粒子サイズ依存性 (peak deconvolution 前)	70
7.4. 換算直径 5 nm 以上の TiC および NbC 粒子の C 組成比	72
7.4.1. イオンの飛行軌跡の違いに起因する誤差の検討	72
7.4.2. 数え落としの検討および Peak deconvolution	73
7.4.3. 鋼中 TiC および NbC 粒子の C 組成比が 0.5 より小さいことについての考察	75
7.5. 非常に小さな TiC 粒子 (5 nm 未満) の C 組成比	76
7.5.1. 高検出効率アトムプローブ装置による組成の統計誤差低減の試み	76

7.5.2. 炭素濃淡アーティファクトの影響.....	78
7.6. 結言	80
参考文献	80
付録 A 粒子の検出組成の装置検出効率由来の統計誤差の見積もり	81
付録 B 固溶原子の組成の統計誤差について	82
第八章 結論.....	84
8.1. 結論	84
8.2. 今後の課題	84
参考文献	85
謝辞.....	86

第一章 序論

1.1 本研究の背景と課題

1.1.1. 高強度鋼に活用される強化機構

自動車等の軽量化を目的とした鉄鋼材料の高強度化は、省エネルギー、CO₂削減のための重要な課題である。自動車重量の1/4を担う足回り部品には、その板厚から熱間圧延(熱延)材が使用されるため、車体軽量化のために高張力熱延鋼板(熱延ハイテン)の使用比率向上が急がれている[1]。

熱間圧延工程では、一般的に、鋼をまずオーステナイト相となる1200℃程の高温領域に加熱し、熱間で加工した後、制御冷却を行い、コイルに巻取る[2]。熱延ハイテンではこの間の組織変化を利用して高強度化を図っている。高温相であるオーステナイト相は、冷却により低温相であるフェライト、マルテンサイト、セメンタイト、これらの複合組織であるパーライトやベイナイトなどに変態する[3,4]。

金属材料の強化機構には主に、①結晶粒微細化強化、②転位強化(加工硬化)、③固溶強化、④粒子分散強化(析出強化)、⑤複合強化により行われる[5]。鉄鋼材料においてもこれらの強化機構が活用されている。鉄鋼材料ではマルテンサイトやベイナイト等に代表されるように、相変態に伴う高強度化(組織強化)が知られているが、強化機構の素過程は上で述べた強化機構の組み合わせによる。⑤の複合強化は、母相に対して第二相の体積分率が比較的大きく、体積分率に応じて各相が応力を分配して強化するもので、代表的にはフェライト-パーライトやフェライト-マルテンサイトから成るDual Phase(DP)鋼がある。延性に優れるフェライト中に硬質の第二相を分散させることにより、高強度化と延性のバランスを向上させる場合になどに用いられる。他の4種の強化機構は、全て転位の運動を妨げることで引き起こされる。①結晶粒微細化強化は、結晶粒界が障害になり、結晶粒径が小さいほど、降伏応力が大きくなり、ホールペッチの関係として経験則が知られる[6,7]。結晶粒径が10μmを切るような微細粒がハイテンに使用されているが、約1μmになると延性の低下等も報告されている[8]。②転位強化においては、転位が障害物となり、強化量は転位密度の平方根に比例し、Bailey-Hirshの関係として知られている[9]。熱延ハイテンにおいては、高温で変態したフェライトでは転位密度が低いため転位強化量は比較的少ないのに対して、変態温度のより低いベイナイトやマルテンサイトでは大きな転位強化量を有する。③固溶強化では、鉄鋼材料の固溶強化能の大きな元素に炭素(C)、窒素(N)があるが、これらはフェライトに固溶し難い元素であり鋼中では熱処理により炭化物や窒化物を形成しやすく、過飽和固溶状態から急冷した鋼以外では大きな固溶強化量を得ることが難しい[3]。次にマンガン(Mn)、シリコン(Si)、燐(P)などが固溶強化元素として広く活用されている[3]。しかし、固溶強化能としてはそれほど大きくないため、これらを用いて鋼を強化するためには多量の合金元素が必要になる。

これに対して、④粒子分散強化は第二相粒子を母相に分散させて転位の運動を阻害することで引き起こされ、粒子サイズが小さくても転位の運動を阻害する力が強い粒子を利用すると、少量の合金元素でも大きな強化が得られる[10]。母相中に分散粒子として析出物を生成させて粒子分散強化する場合、特に析出強化とも呼ばれる。本論文では、析出物による粒子分散強化を狙っているため、析出強化という言葉を使用する。高木の予測[11, 12]によると、鉄鋼材料にこれらの強化機構を適用した場合の強化限界は、固溶強化で500MPa、転位強化で1200MPa、結晶粒微細化強化で2000MPaに対して、粒子分散強化は強化限界において2700MPaと見積もられており、非常に大きな強化量が期待できる。

1.1.2. 析出強化(粒子分散強化)

析出強化量は主に析出粒子1個あたりの転位の運動に対する抵抗力が大きいほど、また、それら粒子間距離(Inter particle spacing、粒子と粒子の表面間の距離であり、粒子のすきま間隔と呼ばれる場合も

ある)が小さいほど、大きくなる [10, 13]。粒子 1 個あたりの抵抗力が最大になるのは、硬い粒子であることや粒子が大きくなることなどにより転位が粒子の中を通れず (粒子をせん断できず)、粒子の周り転位ループを残して転位が進む場合である (図 1-1) [14]。このような場合をバイパス機構またはオロワン機構と呼び、このような粒子はオロワン粒子とも呼ばれる。図 1-1 に、析出粒子がせん断されて転位が進む場合 (カッティング機構) と粒子サイズが大きくなりオロワン機構が生じる場合の析出強化量変化を表す概念図を示す[4]。粒子の抵抗力が十分強くオロワン粒子となると、粒子サイズをできるだけ小さくして個数密度を高め粒子間距離を小さくすることで析出強化量を大きくすることができる。粒子が軟質であったり非常に小さかったりして粒子の抵抗力が小さい場合は、カッティング機構となる。図 1-1 においては、カッティング領域では粒子サイズが小さいほど析出強化量が小さい関係を示しているが、実際には、析出物粒子 1 個あたりの抵抗力とサイズ、個数密度の関係で決まるため、析出強化量を粒子サイズのみから簡単に予測することはできない。

カッティング/オロワン機構は粒子に対して転位がどのように進むかにより区別される分類であるが、一方で粒子がどのような原因 (相互作用) で転位に抵抗力を与えるかを意味する粒子強化機構は、複数提案されている。図 1-2 に、主な粒子強化機構について、カッティング領域における抵抗力の粒子サイズ依存性の概念図を示す[15]。粒子強化機構の種類により、抵抗力の粒子サイズ依存性が異なることがわかる。図 1-2 はフェライト母相中に析出した Cu 粒子について描いており、Cu 粒子の結晶構造が bcc (フェライトと完全整合) から 9R (フェライトと部分整合) に変化することに対応した曲線の変化も示されている。粒子の摩擦力の効果 (Friction effect) は、臨界せん断応力の大きい粒子を転位がせん断するときに必要なパイエルス力が大きいことが原因となり、抵抗力は粒子径に比例して大きくなる [16]。剛性率効果 (Elastic modulus effect) は、母相と粒子の剛性率の違いにより、転位のひずみエネルギーが母相と粒子内とで異なることに由来した抵抗力であり、粒子径が小さいうちは急峻に大きくなり、その後緩やかに増大する[5]。化学効果 (Chemical effect) は、転位が粒子をせん断して新生界面を生じることに伴う界面エネルギーの増加による抵抗力であり、粒子サイズによらずに一定である[5]。寸法効果 (整合ひずみによる強化、Misfit strain effect) は、母相と粒子との格子定数の相違により生じる整合ひずみ場が原因となり、母相と粒子が整合している間は粒子径に比例して抵抗力が大きくなる[5]。母相および析出物の種類、性質により、どの粒子強化機構による抵抗力が主となるかが異なると考えられる。粒子強化機構により粒子抵抗力のサイズ依存性が異なるため、サイズ依存性を調べることで粒子強化機構を推察することができる。一例として Takahashi らはフェライト鋼中に時効析出させた Cu 粒子による析出強化量と粒子サイズ、個数密度の関係から Cu 粒子 1 個あたりの抵抗力のサイズ依存性を求め、粒子強化機構は剛性率効果であると考察した。さらに、析出強化量が最大を示したのはカッティング領域であり、個数密度が一桁変化する幅広い領域に渡った[15]。

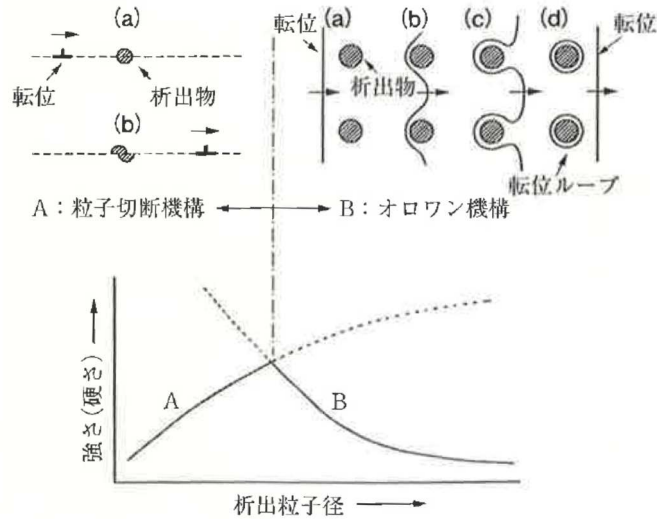


図 1-1. 析出物サイズ変化による析出強化量変化の概念図 [4]

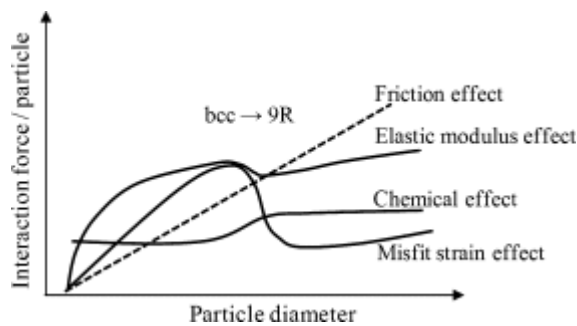


図 1-2. フェライト母相に析出した Cu 粒子に予想される各種粒子強化機構と抵抗力の粒子サイズ依存性 [15]

1.1.3. フェライト鋼の合金炭化物による析出強化量予測

工業的利用を考えた場合には、できるだけ少量の合金元素を効率良く析出強化に活用することが求められる。熱延ハイテンの高強度化の手段として析出強化を利用する場合、少量のチタン (Ti)、ニオブ (Nb)、バナジウム (V) 等の炭化物生成能の高い元素を添加し、熱延後の冷却の温度制御により合金炭化物 (TiC, NbC, VC 等) を微細に析出させることによる析出強化が図られている。オーステナイト中の析出、オーステナイトからフェライトへの相変態時の析出、フェライト中での析出があり、析出強化に活用されるのは後ろの二通りである。これらの合金炭化物は NaCl 型 (B1) 構造を有し、フェライト中には Baker-Nutting の方位関係で板状に整合析出することが知られている [17]。

合金炭化物による析出強化は、古くから焼き戻しマルテンサイト鋼の二次硬化に利用されてきた[18]。また、オーステナイトからフェライトの変態時の相界面に析出したナノメートルサイズの微細な TiC 析出物により、鋼材の降伏強度が大きく高められる効果があることが Freeman らにより報告されており、

それによると変態温度すなわち析出温度が低いほど、相界面析出物の列間隔が狭く、析出物サイズが微細であり、降伏強度が高い関係にある[19]。

近年、これらの微細な合金炭化物の熱延ハイテンへの活用が広まりつつある。鉄中の合金炭化物は、低温になるほど固溶限が非常に低くなり、かつオーステナイト相中よりもフェライト相中のほうがさらに固溶限が低い[20]。これを利用して、オーステナイト相で溶体化した後にフェライト変態させることで析出の駆動力を急激に高め、高個数密度に合金炭化物を析出させることができる。熱間圧延においては一般的には、仕上げ圧延まで熱間でオーステナイト単相領域で加工が施され、最終冷却工程でフェライト変態が引き起こされる。析出強化に寄与する微細な合金炭化物析出物はこの最終冷却工程におけるオーステナイトからフェライトへの相変態時または変態後に微細に析出するように制御し、変態温度などにより析出状態が変化するため、冷却の温度等の制御が鍵になる。

微細な合金炭化物析出物を含む鋼材の高強度化については多数の文献に報告されているが、前述のように鋼は他の強化機構も含むため、いくつかの文献では仮定の上で析出強化量見積もりを行っている。前述の Freeman と Honeycombe は、600 °C から 850 °C の範囲で変態し相界面析出物を観察した 0.55Ti-0.11C mass% 添加鋼において、転位強化量はないと仮定した上で鋼材の降伏強度から純鉄の摩擦力と結晶粒微細化強化量と固溶強化量を差し引いたものとして析出強化量を見積もり、600 °C 変態の場合は降伏強度約 700 MPa に対して約 550 MPa もの析出強化量が生じていると報告した[19]。Charleux らは、降伏強度 550 MPa クラスの熱延および巻取を模擬した 0.086Nb-0.047Ti-0.07C mass% 添加鋼において、主に長さ 3-6 nm の針状析出物が転位上に析出していることを報告した[21]。転位はフェライト変態時に導入されたものと考えられる。これらの析出物は、粒子径と剛性率から、転位にせん断されると予想されている。析出強化量は転位密度から見積もった転位強化量と二乗和の平方根で加算されると仮定し、鋼材強度から差し引くことで 230 MPa と見積もられた。二乗和の平方根を適用する理由は、転位強化と析出強化がいずれも転位をピン止めする機構であるため、転位が自由に移動できる転位と粒子の双方を含めたすき間間隔に依存して強化量が決まるとする考えに基づくものである[10]。Funakawa らは、0.043C-0.092Ti-0.19Mo mass% 添加熱延ハイテンに粒子直径約 3 nm の微細な(Ti, Mo)C 析出物をフェライト変態時に相界面析出させることで約 740 MPa の大きな降伏強度が得られることを示した[22]。析出強化量は、鋼材の降伏強度から純鉄の摩擦力と結晶粒微細化強化量と固溶強化量を差し引いたものとして約 300 MPa と見積もられ、これは析出物径および体積分率から Ashby-Orowan モデル[23]を適用して求めた強化量とほぼ一致することを示した。ここでは転位強化量はほとんどないものと近似されている。Kamikawa らは、700 °C フェライト変態時に析出させた析出物直径が 4 nm 以上の TiC および(Ti, Mo)C 析出物を含む鋼の引張強度ひずみ特性を調べ、いずれも析出強化量を Ashby-Orowan モデル、転位強化量を含む他の強化量と単純加算すると実験値を上手く再現することを示した[24]。観察された中では析出物サイズが小さくなるほど析出強化量の予想値は大きくなることから、析出物はオロワン粒子と予想された。ここで、700 °C で変態したフェライトにも転位強化量が 100 MPa 以上含まれると見積もられており、さらにその後の 700 °C 等温保持による回復で転位強化量が低下している。これはフェライト変態時またはベイナイト変態後の時効により析出させた VC 析出物を含む鋼でも同じく示されている[25]。すなわち変態を含む鋼において析出強化量を見積もるためには、析出のための熱処理による回復に伴う転位強化量や結晶粒微細化強化も同時に変動してしまうことに注意しなくてはならない。また、これらの析出強化量見積りにおいて、転位強化量の有無および析出強化量との加算方法、テーラー因子等、それぞれの文献において仮定が異なることにも注意が必要であり、現状では直接比較できない。

このように今までは、相変態を伴う鋼を用いて、いずれも転位強化を無視したもの、また転位強化との加算をある仮定の下で行った場合に見積もられた析出強化量であり、合金炭化物の微細析出物による純粋な析出強化量は求められていなかった。鉄鋼材料は変態を伴うため析出強化以外の強化機構も含まれ、それらの複合的な要因により特性が発現するため、実際に析出強化がどれほど活用できているかにおいて不明な点が多く残されている。さらに、これらのナノメートルサイズの合金炭化物がカッティン

グ機構かオロワン機構かについて両方の推測が報告されていたり、かつ粒子強化機構についても粒子の摩擦力や整合ひずみ、剛性率の差による機構が予想されるが、詳細は調べられていない。ナノメートルサイズの合金炭化物析出物による析出強化量の析出状態による変化を系統的に理解するためには、まずは析出物粒子1個あたりの抵抗力のサイズ依存性を把握することが非常に重要と考えた。これがわかれば、粒子強化機構の理解につながり、効率良い析出強化のための析出状態（粒子サイズ・個数密度・分散状態）の提案も可能となる。また析出物種による違いを比較することから、粒子強化機構の系統的な理解につながる。

1.1.4. 微細な合金炭化物析出物の観察方法

析出状態と析出強化量との関係を定量的に理解するためには、析出状態をいかに正しく定量的に観察できるが鍵となる。従来は透過電子顕微鏡（TEM）による観察が多くなされてきた。TEMでは微細析出物をコントラストで観察し、合金炭化物の整合析出物を観察する場合TEMでは比較的広い視野でひずみコントラストや暗視野法により析出物分布を調べるために用いられている。析出物サイズは像から測定して、長さ2-3 nm以上の析出物の観察がなされているが、それよりも小さい析出物が実際に観察できているかどうかを確かめることは難しかった[26]。また析出量や固溶濃度を直接測定することができなかつた。

これに対してアトムプローブにおいては、サブナノメートルレベルの三次元原子位置の位置精度で元素マッピングが得られるため、局所領域の元素分析ができる観察手法である[27, 28]。したがって、ナノサイズの析出物の析出物サイズ、個数密度、化学組成を直接定量するために最も適していると考えられる。また、母相中の溶質原子の固溶濃度を直接調べることで、逆に析出量を正確に見積もることができる。析出強化した鋼においては、析出物の個数密度が非常に高い必要があるため、アトムプローブにおける三次元の観察視野体積に複数の析出物が観察され、精度よく個数密度の定量が可能となる。したがって本研究では析出物の観察手法として主にアトムプローブを用いることとした。一方、アトムプローブの弱点としては、観察領域が狭いこと、収差等のため正確な形状は得られないことがあるが、観察試料の工夫によってそれを補う。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く、汎用技術ではない本手法を鉄鋼材料に応用することを考えた場合に、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アーティファクトがないか等についてのアトムプローブの基礎特性についても調べる必要があった。

1.2. 課題解決の方策

以上で述べてきたように、鉄鋼材料中の合金炭化物析出物の純粋な析出強化量の見積りにおいては、転位強化量との切り分けが難しい問題があった。転位強化量が一定で変化しない鋼で、析出状態のみを変化させたモデル鋼を作製することで、純粋な析出強化量の変化とそのときの析出状態の定量評価が可能となる。このモデル鋼は鋼材全域にわたって均一に析出している状態が好ましい。アトムプローブは非常に小さい析出物の観察に適するが観察領域が限られるので観察箇所が代表的である必要があるため、また鋼材のマクロな特性と析出状態との関係を精度良く対応づけるためである。

したがって、本研究ではまず最初に、合金炭化物による純粋な析出強化量を見積もることのできるモデル鋼の設計を試みる。合金炭化物種には、最も熱延ハイテンへの適用が進んでおり、また強化量が大きいと期待される[11] チタン炭化物（TiC）を選択した。設計したモデル鋼を用いて、時効熱処理により析出状態を固溶状態から微細に析出した状態にかけて、析出物サイズを系統的に変化させた鋼材を作製する。

微細な析出物の観察には主にアトムプローブを用いる。析出物サイズおよび個数密度との関係を調べ

ることで、フェライト中への TiC の時効析出挙動を詳細に調べるとともに、TiC 析出物粒子 1 個あたりの転位に対する抵抗力の粒子サイズ依存性を見積もる。また析出物のサイズおよび個数密度の変化に加えて析出物の組成変化にも注目し、析出挙動を把握する。また、実用鋼中の合金炭化物の析出粒子の分布は、変態温度等によっても異なり、母相に均一に観察される結果や転位上に観察される結果が示されている[29, 30]。転位は析出の核生成サイトであり、また溶質原子の拡散が速いため、転位密度の違いにより析出挙動は変化すると考えられるため、転位存在下における析出挙動にもたらず転位の影響を調べることは重要である。したがって、フェライト母相に転位を導入し、TiC 析出挙動への転位の影響についても明らかにしたい。

また本研究ではそれに先立ち、アトムプローブを鉄鋼材料に適用するにあたり、鉄鋼材料中の主要な添加元素の検出定量性などを調べる。鉄鋼材料で最も重要な添加元素は C であり、その他にも Si, Mn をはじめ添加される種々の合金添加元素について、主に 2 元系合金を用意し、元素定量性などを系統的に調べる。

1.3. 本研究の目的

以上の背景および課題から、以下の項目を本研究の目的とする。

- 1) アトムプローブの鉄鋼材料適用を行う上で、主要な合金元素についての検出元素濃度の測定条件依存性を調べ、定量性の得られる条件を把握するとともに、定量測定における問題点を把握する。
- 2) ナノメートルサイズの TiC 析出物による析出強化量を定量するために適したモデル鋼を作製し、TiC の時効析出挙動、析出強化量を調べる。
- 3) TiC 粒子 1 個あたりの転位に対する抵抗力の粒子サイズ依存性を見積もり、それを基に、TiC による粒子強化機構を考察する。
- 4) TiC 析出挙動および析出強化量における高密度の転位の影響を調べる。
- 5) ナノメートルサイズの TiC 析出物の組成を厳密に定量し、そのサイズ変化を調べる。

1.4. 本論文の構成

本論文の第二章以降は、以下の構成とした。

第二章では、本研究で使用した観察手法および材料試験方法について説明する。特にアトムプローブ法は本研究における主要な観察手法であるため、測定原理を含めてレビューする。

第三章では、鉄鋼材料へアトムプローブ技術を適用するにあたり、主要な合金添加元素についての検出定量性について調べた実験について述べる。合金固溶元素の Fe に対する優先蒸発の傾向に注目する。また、鉄鋼材料で最も重要な元素である C については、母相フェライトの結晶方位により検出濃度が局所的に異なる現象がみられたため、その原因について考察する。

第四章では、微細合金炭化物による純粋な析出強化量を求めるためのモデル鋼材作製について述べる。時効熱処理により、母相フェライトの転位強化量の変動がなく、微細 TiC 析出物を均一に高密度分散させることのできるモデル鋼を設計し、等温時効熱処理により析出物サイズを系統的に変化させた試料を作製する。

第五章では、第四章で得た試料を用いて、純粋な析出強化量を実験的に調べ、析出物サイズおよび個数密度との関係から、ナノメートルサイズの TiC 粒子 1 個あたりの転位に対する抵抗力の粒子サイズ依存性を見積もりと、それを基にした TiC の粒子強化機構について述べる。

第六章では、第四章および第五章の等温時効熱処理による TiC 析出物の析出挙動に対して、予加工を行うことで導入した高密度転位の存在下での析出挙動の違いを調べ、転位の TiC 析出挙動および析出強化量に及ぼす影響について述べる。

第七章では、第四章で作製した鋼材および同様に作製した鋼材を用いて、微細な TiC 析出物および NbC 析出物の析出物組成の定量、およびサイズ依存性を調べる試みについて述べる。組成については析出状態解析の一部でもあるが、アトムプローブにおける技術的課題が多いため、ここでは一つの章として述べる。

第八章で、本論文を総括し、結論、および今後の課題について述べる。

参考文献

- [1] 高橋学、河野治、林田輝樹、岡本力、谷口裕一、新日鉄技報 第 378 号 (2003) 7-11.
- [2] 新日本製鐵 (株) 編著、鉄と鉄鋼が分かる本、日本実業出版社、東京、2004、pp. 94.
- [3] 日本金属学会編、講座・現代の金属学 材料編 4 鉄鋼材料、日本金属学会、1985
- [4] 牧正志、鉄鋼の組織制御 その原理と方法、内田老鶴圃、東京、2015
- [5] 加藤雅治、熊井真次、尾中晋、マテリアル工学シリーズ 3 材料強度学、朝倉書店、東京、1999、第 4 章
- [6] E. O. Hall, Proc. Phys. Soc. 64 (1951) 747-753.
- [7] N. J. Petch, J. Iron Steel Inst. 174 (1953) 25-28.
- [8] M. Etou, S. Fukushima, T. Sasaki, Y. Haraguchi, K. Miyata, M. Wakita, T. Tomida, N. Imai, M. Yoshida and Y. Okada: ISIJ Int. 48 (2008) 1142-1147.
- [9] J.E. Bailey, P.B. Hirsch, Philos. Mag, 5 (1960) 485.
- [10] L. M. Brown, R. K. Ham, Dislocation-Particle Interactions, in: A. Kelly, R. B. Nicholson (Eds.), Strengthening Methods in Crystals, Applied Science Publishers Ltd., London, (1971) 9-135.
- [11] 高木節雄、鉄鋼の析出制御メラタジー最前線、析出制御メラタジー研究会報告書、材料の組織と特性部会、日本鉄鋼協会、(2001) 69.
- [12] 高木節雄、ふえらむ 13 (2008) 304-309.
- [13] 木村宏、改訂 材料強度の考え方、アグネ技術センター、2002、第 10 章
- [14] E. Orowan, Internal Stresses in Metals and Alloys, Inst. Metals, London, 1948, pp. 451.
- [15] J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Kobayashi: Mater. Sci. Eng. A535 (2012) 144-152.
- [16] 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、第 8 章.
- [17] R.G. Baker and J. Nutting: in Precipitation Processes in Steels, The Iron and Steel Institute, London, 1959, pp. 1-21.
- [18] K. H. Kuo, J. Iron Steel Inst. 184 (1956) 258-268.
- [19] S. Freeman, R. W. K. Honeycombe, Metal Science 11 (1977) 59-64.
- [20] K.A. Taylor, Scripta Metall. Mater. 32 (1995) 7-12.
- [21] M. Charleux, W. J. Poole, M. Militzer, A. Deschamps, Metall. Mater. Trans. A 32 (2001) 1635-1647.
- [22] Y. Funakawa, T. Shiozaki, K. Tomita, T. Yamamoto, E. Maeda, ISIJ Int., 44 (2004) 1945-1951.
- [23] M. F. Ashby: On the Orowan Stress, in: A. S. Argon (Ed.), Physics of Strength and Plasticity, MIT Press, Cambridge (1969) 113-131.
- [24] N. Kamikawa, Y. Abe, G. Miyamoto, Y. Funakawa, T. Furuha, ISIJ Int. 54 (2014) 212-221.
- [25] N. Kamikawa, K. Sato, G. Miyamoto, M. Murayama, N. Sekido, K. Tsuzaki, T. Furuha, Acta Mater. 82 (2015) 383-396.
- [26] J. Wang, M. Weyland, I. Bikmukhametov, M. K. Miller, P. D. Hodgson, I. Timokhina, Scripta Mater. 160 (2019) 53-57.
- [27] 宝野和博、ふえらむ 4 (1999) 474-481.
- [28] M. K. Miller, Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level, Kluwer Academic / Plenum Publishers,

New York, 2000.

[29] R.D.K. Misra, H. Nathania, J.E. Hartmann, F. Siciliano, *Mater. Sci. Eng. A* 394 (2005) 339-352.

[30] C.Y. Chen, C.C. Chen, J.R. Yang, *Mater. Character.* 88 (2014) 69-79.

第二章 実験方法

本章では、アトムプローブ法の概説、および本研究で使用した観察手法および材料試験方法について述べる。特にアトムプローブ法 (APT) は本研究で主要な観察手法であり、測定原理を含めて詳細に述べる。

2.1. アトムプローブ法

2.1.1. 測定原理および装置開発歴史

アトムプローブは、1950年代に Müller らが開発した電界イオン顕微鏡 (Field ion microscope: FIM) [1-3] を基にする。FIM では曲率半径 50 nm 程度の先鋭な針試料を真空チャンバーに配置し、チャンバー内に He, Ne などの不活性ガス (イメージングガス) を導入し、針試料に正の電圧を印加する。針試料先端に生じる非常に高い電界により不活性ガスがイオン化 (電界イオン化、Field ionization) し、負に印加した傾向スクリーンに向かって飛行する。ガスイオンはスクリーンの手前に配置されたマイクロチャンネルプレート (MCP) により増幅され、蛍光スクリーンに到達して輝点となり、FIM 像が映し出される。FIM 像では電界の高い部分がより明るく、針試料表面の原子レベルの凹凸がコントラストとして現れる。低指数面には同心円状のポールが現れ、結晶方位を認識することができる。また、電界蒸発しにくい固溶原子や微細析出物が針試料表面に存在する場合は、針表面に残存するため局所の曲率半径が小さくなり、特に明るい輝点や輝点の集合体として観察される。FIM 像の拡大倍率はおおよそ 100 万倍に達する。

Müller らはその後、FIM に質量分析器を取り付けたアトムプローブ電界イオン顕微鏡 (Atom probe field ion microscope: AP-FIM) を開発した [4, 5]。これは、電界蒸発により深さ方向の測定が可能のため二次元アトムプローブ (One-dimensional atom probe: 1DAP) とも呼ばれる。アトムプローブではチャンバー内を高真空とし、導電性の針試料に高電圧を印加することにより、針試料の構成原子をイオン化 (電界蒸発) させる。イオンは MCP の中央に設けられたプローブホールを通過して検出器に到達する。ここで、DC 電圧にパルス電圧を重畳させて、パルス電圧印加時に電界蒸発するように調整し、パルス電圧が掛かったときからイオンが一定の距離離れた検出器に到着するまでの時間を計測する。電圧によって与えられたエネルギーがイオンの運動エネルギーとなることから質量電荷比が求まり、元素種を調べることができる。得られる結果はマススペクトルおよび針試料深さ方向の原子列情報である。すなわち二次元の原子位置と元素の情報が得られ、ラダーチャートなどの統計解析により微子析出物の組成や溶質元素の局所濃度、原子相関などが調べられた。その後、ポーセンリーダーレンズ (Poschenrieder lens) [6] やリフレクトロン (Reflectron) [7] などのエネルギー補償器の開発により、質量分解能が向上した。鉄鋼材料においてはマススペクトルにおいて Mn のピークが Fe のピークに覆われてしまい、重要な合金元素である Mn が区別できない問題があったが、エネルギー補償器の開発により鉄鋼中の Mn の分析が可能になった。

三次元アトムプローブ (Three-dimensional atom probe: 3DAP) は Cerezo らにより、イオン検出器の代わりに 2 次元座標検出器を取り付けることにより開発された [8, 9]。3DAP ではプローブホールは設けず、針試料から放射状に飛び出したイオンが検出器に到着した XY 座標を測定する。Z 座標はイオンが到着した順番から求める。専用のソフトウェアを用いて三次元再構築され、三次元の元素マップが得られる。最近では遅延回路 (ディレイライン、Delay-line) 型の検出器が用いられるようになり、高速測定が可能になった [10]。また、リフレクトロンの採用により質量分解能が向上し実用可能な装置となり [11, 12]、鉄鋼材料分野でも注目されるようになった。図 2-1 に、エネルギー補償型三次元アトムプローブの原理模式図を示す。現在ではアトムプローブといえば三次元が主流であり、3DAP または手法として Atom probe tomography (APT) と呼ばれる。

さらに、測定領域の視野拡大が二つの方法で図られた。一つは、広角リフレクトロンの開発である[13]。リフレクトロンでイオンを反射させるときにレンズの機能を持たせ、検出器に向けてイオンを収束させる機能により、検出器サイズを変えずに視野拡大を図る技術である。もう一つは、試料と検出器の距離を短縮する方法である。イオンの飛行距離を短くすると質量分解能が低下するが、電圧パルスの代わりに短パルスレーザーを照射することにより補う技術である（レーザー誘起三次元アトムプローブ[14, 15]）。レーザー照射により瞬時に針試料先端が温められ、電界蒸発しやすくなる機構が現在は主要な説となっている[16]。レーザー誘起アトムプローブにより、それまで導電性の試料に限られていた測定対象が、半導体や絶縁体まで大きく広がった[17]。これらの技術を全て取り入れたものとして、局所電極型のアトムプローブ（Local electrode atom probe: LEAP）が実用化され[18]、市販されている。LEAPではエレクトロニクスの改良により高速測定が進み、従来よりも広い領域を短時間で測定可能となった。

しかし、アトムプローブでは全てのイオンを測定できているわけではない。電界蒸発したイオン数に対する検出イオン数の比率である検出効率または検出率は約 0.5-0.6 であり、これは検出器の手前に設置された MCP の有効面積に対応する。広角リフレクトロンでは用いられるメッシュにより飛行イオンの透過率が減少するため、装置全体のイオン検出効率は 0.35-0.38 程度が報告されている[13]。これに対して MCP の改良により検出効率を高めたアトムプローブ装置が開発されており（LEAP5000）、リフレクトロンを持たない直線型では検出効率を約 0.8 にも高めたものが報告されている[19]。

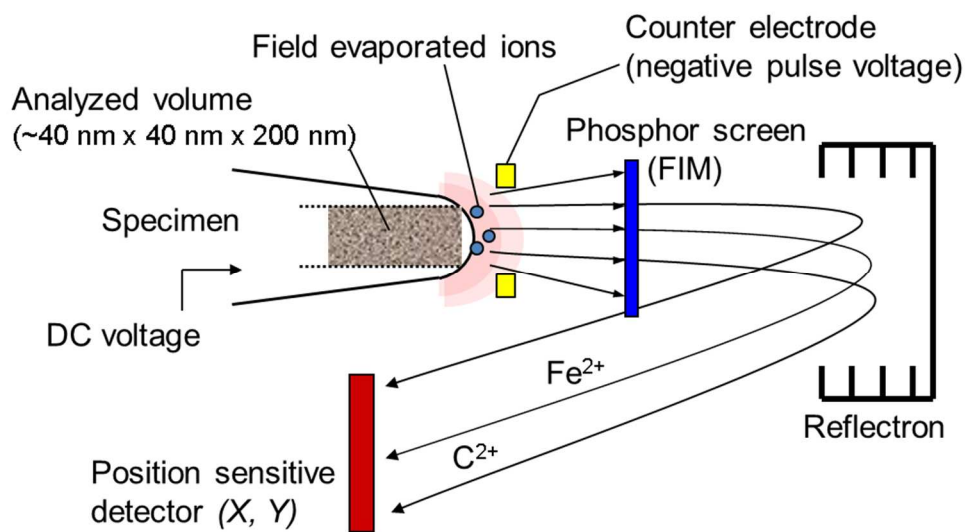


図 2-1. エネルギー補償型（リフレクトロン付き）三次元アトムプローブの原理模式図

2.1.2. 本研究で使用した装置

表 2-1 に、本研究で用いたアトムプローブ装置を示す。リフレクトロンおよびディレイライン型検出器を有する三次元アトムプローブ装置（3DAP, Oxford NanoScience Ltd.）は、リフレクトロンによるエネルギー補償のため質量分解能に優れる。しかし、広角化前の従来型リフレクトロンを用いており、視野角が約 8° と狭いため、測定体積は小さい。広角リフレクトロンおよびディレイライン型検出器を有する三次元アトムプローブ装置（広角 3DAP, Oxford NanoScience Ltd.）では、視野角が広がったため測定

体積が拡大しているが、イオン検出効率は若干劣る。局所電極型アトムプローブ LEAP 5000 XS (CAMECA) は、飛行距離が短くまたリフレクトロンがないため電圧モードにおける質量分解能は劣るが、視野角が広く、また検出効率が非常に高く改善された現在最新の装置である。また、パルス周波数は装置の改良につれて向上しており、これは測定の高速化に寄与している。3DAP は第三章、広角 3DAP は第三章から第七章、LEAP5000XS は第七章でそれぞれ用いた。本研究では全てのアトムプローブ測定において電圧パルスを用いた。

一部の実験には3DAPに付属するFIMも用いた。FIMではアトムプローブよりも視野角が広く約120°であり、結晶方位、析出物の有無や分散状況等を調べるために用いた。

表 2-1. 本研究で用いたアトムプローブ装置

Instruments	三次元アトムプローブ装置 (3DAP, Oxford NanoScience Ltd.)	広角リフレクトロン付き三次元アトムプローブ装置 (広角 3DAP, Oxford NanoScience Ltd.)	局所電極型アトムプローブ LEAP 5000 XS (CAMECA)
FIM	○	○	—
Reflectron	○	○	—
Pulse mode	Voltage	Voltage	Voltage/Laser
Field of view	~8°	~40°	~60°
Detection efficiency	~0.5	~0.35	~0.8
Pulse frequency	Max 1.5kHz	Max 20kHz	Max 500kHz (Voltage mode)
Analysis volume (For steel)	~15 nm x 15 nm x 100 nm	~40 nm x 40 nm x 200 nm	~60 nm x 60 nm x 200 nm
Flight distance	600 mm	600 mm	100 mm

2.1.3. 試料作製方法

アトムプローブ測定のためには FIM に用いる試料と同様に、観察対象領域を先端に含む曲率半径 50 nm 以下の先鋭な針試料を作製することが必要である。鉄鋼材料において初めに試される作製方法は電解研磨法であり、細線状の試験片または角棒状の試験片を用い、一方の電極を試料、他方を白金電極として外部から電流を付与して試料表面を徐々に溶解させる方法である。研磨条件としては、電解液組成、直流/交流の電圧、電流、温度、などがあり、様々な合金材料における推奨条件が提案されている[20, 21]。電解研磨を用いる場合、試料の中の観察領域は針先端に現れたランダム位置となる。その他に、収束イオンビーム (Focused ion beam, FIB) を用いて針先端を物理的に加工する方法等がある。また、材料組織の中の特定領域から試料を取り出す方法として FIB を用いた Lift-out 法も用いられており、特定領域観察のための試料作製方法として用いられている[22-24]。

本研究ではアトムプローブ測定用の試料は、機械研磨および加工により約 0.3 mm×0.3 mm×1 mm の棒状片とした後、25%過塩素酸—酢酸溶液を用いた電解研磨の粗研磨の後、2%過塩素酸—2-ブトキシエ

タノール溶液を用いた二段階のマイクロ電解研磨法[20]により作製した。

2.1.4. 測定条件

アトムプローブの測定条件には、針試料温度、針試料に印加する DC 電圧に対するパルス電圧の比を意味するパルス比 (Pulse fraction)、パルス電圧の周波数、等がある。この中でも重要なのが、試料温度とパルス比であり、この二つはデータの質に直接影響する。FIM およびアトムプローブにおいては、空間分解能を向上させるために試料温度を極低温に冷却する[25]が、試料温度を低下させると針が破壊しやすくなるため、また適切な電界蒸発を起こさせるため、適当な温度を選択する必要がある。鉄系では試料温度は 70 K 以下が通常用いられ、合金系によって適切な温度を選択する必要がある。パルス比は、DC 電圧のみ印加時の電界蒸発を防ぎパルス電圧の印加された瞬間のみ電界蒸発させるために十分高くする必要があり、通常 20%程度が用いられる。これらの測定条件は元素定量性に影響し、後述するアーティファクトの発生とも関係が深いので、適切な測定条件を選択する必要がある。

2.1.5. データ解析

三次元アトムプローブのデータは、DC 電圧、パルス電圧、パルス印加から検出器に到達するまでのイオンの飛行時間 (Time of flight, TOF) と、検出器到達位置の X, Y 座標からなる数列であり、これを専用のソフトウェアを用いてイオンの質量電荷比、原子マップ上の x, y, z 座標に変換して、三次元再構築を行う。①マススペクトルにおけるイオンの同定 (マスアサインメント)、②三次元再構築のパラメータの適切な設定が重要となる。

マススペクトルはイオンの質量電荷比に対する頻度を描いたものである。各質量電荷比に現れた全てのピークに対してイオンの同定を行う (マスアサインメント)。正しい濃度測定には正しいマスアサインメントが求められる。鉄鋼材料中では C は C^+ や C^{2+} 等の単原子イオンに加えて C_2^+ 等の複数の分子イオンとして観察されるため、同位体も含めて正しく同定することが重要である。TiN $^{2+}$ のように複合イオンが観察されることもある。また、Si $^{2+}$ と N $^+$ など、同じ質量電荷比にピークが重なる (Peak overlap) 場合があり、分離するためには同位体比を用いるなどの工夫が必要である。

三次元化のためには針試料表面から電界蒸発したイオンの飛行軌道を基に、三次元原子マップの正しい位置にイオンを配置する手順が必要である。現在主に用いられているのは、Bas らの提案した再構築プロトコル[26]であり、Point projection を基に、電圧値から拡大倍率を求め、また原子マップの x, y 座標は検出器の X, Y 座標に比例する近似が用いられる。z 座標はイオンの到着した順に針中心からの距離に応じた補正を加えて並べる。座標視野角が拡大した装置においては、Point projection では広角側でのずれが大きくなるため、幾何学的により正確な再構築プロトコルも提案されている[25]。実際には飛行軌道は針表面の局所電界の影響を直接受け、局所電界には試料表面の形状 (正確に求められていない)、原子レベルでの凹凸が影響する[25]。しかしイオンの飛行軌道を正確に求めることは非常に難しいため、近似が用いられており、実際の試料中の原子位置とは誤差が生じることに注意が必要である。

本研究ではソフトウェア Posap (Oxford NanoScience Ltd.) および IVAS (CAMECA Instruments Inc.) を用いた。試料から検出器までの距離、検出効率、原子密度、Evaporation field、像の拡大倍率に関係するイメージコンプレッションファクター等がパラメータであり、これらは像のサイズや形状に影響する。

微細な析出物の認識には、原子マップから微細なクラスタや析出物の検出に代表的に用いられる手法である Maximum separation method [27]を本研究では用いた。これは、原子マップ中で溶質原子同士が母相の固溶原子よりも近い距離に集合しているところをクラスタとしてとらえる方法である。析出物サイズを決める重要なパラメータに D_{max} と N_{min} があり、 D_{max} は原子マップ上でそれ以下の距離にある溶質原子をクラスタリングしているとみなし、 N_{min} はそれ以上の溶質原子の集団をクラスタとみなす最低の原

子数（ここでは検出された原子で数える）である。本研究では、パラメータの選択は Kollí らの方法[28]を基にし、原子マップと比較しながら析出物粒子の分解や複数の粒子の結合が最も起きないように、さらに粒子解析によって決定される母相部分に析出粒子が残らないよう、パラメータ D_{max} および N_{min} を選択した。

2.1.6. アーティファクト、注意点

アトムプローブ測定では、全原子が同じ電界で電界蒸発して数え落としなく検出されれば元素種による違いがないため、定量性が良好と考えられているが、実際には様々な異常やアーティファクトが報告されており、測定原理や電界蒸発機構を理解して注意して使用する必要がある。代表的には、Evaporation fields（蒸発電界、ただし電界蒸発は熱活性過程であるため、閾値ではなく電界により蒸発レートが変化する）が元素種により異なることにより生じる優先蒸発や優先遅延[20]によって、検出濃度が実際の濃度から外れる場合がある。また前述のように三次元再構築には近似が用いられているため、例えば、結晶質の試料においては針試料表面の結晶方位や、元素種により電界により蒸発しやすさの異なる場合において、飛行軌道が異なり、Trajectory aberration（軌道収差）と呼ばれるアーティファクトが生じる。Local magnification effect では、電界蒸発しにくい相としやすい相とが針試料表面で凹凸になり飛行軌道がずれることで、三次元再構築した際に位置ずれ、原子密度の本来からのずれが生じる[20]。また、検出器においては、複数のイオンが検出器上の同じ地点に同時に到着した際にイオンの数え落としが生じるパイルアップ効果（Pile-up effect）がある[20]。これにより、実際の濃度と検出濃度との間にずれが生じる。マススペクトルにおいて、質量電荷比が等しいイオンはピークが重なる（Peak overlap）ため、天然の同位体比によりピーク内の各イオン比の見積りが試みられる。また、アトムプローブの検出効率は100%ではないため、限られた原子個数から当該元素の濃度を計算する際には統計誤差が生じる。他にも各種のアーティファクトが報告されており、測定対象の材料に対して定量性の得られる条件などを理解して適用する必要がある。

2.2. 他の観察および分析手法

他の組織観察および分析方法としては、以下に示す光学顕微鏡、透過電子顕微鏡（TEM）、抽出残渣測定を用いた。

- ・光学顕微鏡

結晶粒径や比較的粗大な析出物の観察に用いた。試料は鏡面研磨の後 3%ナイトール溶液でエッチングした。

- ・透過電子顕微鏡（Transmission electron microscope: TEM）

微細な整合析出物や、転位組織の観察のため、またアトムプローブの針試料の形状観察に用いた。TEM観察用試料は機械研磨および電解研磨により 60 μm 厚さとした後、3 mm ϕ に打ち抜き、ツイングジェット法による電解研磨により薄膜化した。電解研磨の条件は、電解液として 10%過塩素酸—酢酸溶液を用い、温度 3 $^{\circ}\text{C}$ 、電圧 30 V である。TEM 観察は、（株）日立製作所製 H8000 形透過電子顕微鏡を用い、加速電圧 200 kV で行った。

- ・抽出残渣測定

比較的粗大な析出物の量を定量的に調べるために用いた。定電圧で電解抽出を行い、0.2 μm のフィルターを用いて粒子を分離した。それらを化学分析で定量することで析出物主や量を見積もる方法である。ただし微細な析出物の定量には使用できない。

2.3. 材料試験

析出強化量を調べるために、ビッカース硬さ試験および引張試験を用いた。

- ビッカース試験

試験条件（荷重や点数）は各章および図に説明する。

- 引張試験

A2号引張試験片（平行部の直径6 mm）を取り出し、標点距離24 mm、試験速度は2%伸びまで15 MPa/s、2%伸び後は10 mm/minの条件下で行った。降伏強度は0.2%耐力として見積もった。

参考文献

- [1] E.W. Müller, Z. Phys. 131 (1951) 136-142.
- [2] E.W. Müller, K. Bahadur, Phys. Rev. 102 (1956) 624.
- [3] E.W. Müller, T.T. Tsong, Field Ion Microscopy; Principles and Applications, Elsevier, Amsterdam, 1969.
- [4] E.W. Müller, Adv. Electron. Electron Phys. 13 (1960) 83.
- [5] E.W. Müller, J.A. Panitz, S.B. McLane, Rev. Sci. Instrum. 39 (1968) 83-86.
- [6] W.P. Poschenreider, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 9 (1972) 83.
- [7] J.A. Panitz, Rev. Sci. Instrum. 44 (1973) 1034.
- [8] A. Cerezo, T.J. Godfrey, G.D.W. Smith, Rev. Sci. Instrum. 59 (1988) 862.
- [9] A. Cerezo, T.J. Godfrey, C.R.M. Grovenor, M.G. Hetherington, R.M. Hoyle, J.P. Jakubovics, J.A. Liddle, G.D.W. Smith, G.M. Worrall, J. Microsc. 154 (1989) 215.
- [10] O. Jagutzki, A. Cerezo, A. Czasch, R. Dörner, M. Hattass, M. Huang, V. Mergel, U. Spillmann, K. Ullmann-Pfleger, T. Weber, H. Schmidt-Böcking, G.D.W. Smith, IEEE Trans. Nucl. Sci. 49 (2002) 2477.
- [11] S.J. Sijbrandij, A. Cerezo, T.J. Godfrey, G.D.W. Smith, Appl. Surf. Sci. 94/95 (1996) 428.
- [12] A. Cerezo, T.J. Godfrey, S.J. Sijbrandij, G.D.W. Smith, P.J. Warren, Rev. Sci. Instrum. 69 (1998) 49.
- [13] P. Panayi, P.H. Clifton, G. Lloyd, G. Shellswell, A. Cerezo, Technical Digest of 50th International Field Emission Symposium, Guillin, China, 2006, p.63.
- [14] B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, M. Gilbert, A. Menand, D. Blavette, B. Deconihout, Rev. Sci. Instrum. 77 (2006) 043705.
- [15] B. Deconihout, F. Vurpillot, B. Gault, B. Da Costa, M. Bouet, A. Bostel, D. Blavette, A. Hideur, G. Martel, M. Brunel, Surf. Interface Anal. 39 (2007) 278-282.
- [16] M.K. Miller, R.G. Forbes, Atom-Probe Tomography: The Local Electrode Atom Probe, Springer, New York, 2014.
- [17] Y.M. Chen, T. Ohkubo, M. Kodzuka, L. Morita, K. Hono, Scripta Mater. 61 (2009) 693-696.
- [18] T.F. Kelly, M.K. Miller, Rev. Sci. Instrum. 78 (2003) 031101.
- [19] T.J. Prosa, B.P. Geiser, D.J. Lawrence, J.D. Olson, D.J. Larson, Proceedings of SPIE 9173, Instrumentation, Metrology, and Standards for Nanomanufacturing, Optics and Semiconductors VIII, San Diego, USA, 2014, p.917307.
- [20] M. K. Miller, Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2000.
- [21] B. Gault, M.P. Moody, J.M. Cairney, S.P. Ringer, Atom Probe Microscopy, Springer, New York, 2012, Appendix.
- [22] 高橋淳、杉山昌章、丸山直紀、新日鉄技報 第381号 (2004) 26-30.

- [23] M.K. Miller, K.F. Russell, G.B. Thompson, *Ultramicroscopy* 102 (2005) 287-298.
- [24] J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Yamaguchi, M. Sugiyama, *Ultramicroscopy* 107 (2007) 744-749.
- [25] B. Gault, M.P. Moody, J.M. Cairney, S.P. Ringer, *Atom Probe Microscopy*, Springer, New York, 2012.
- [26] P. Bas, A. Bostel, B. Deconihout, D. Blavette, *Appl. Sur. Sci.* 87-88 (1995) 298-304.
- [27] D. Vaumousse, A. Cerezo, P. J. Warren, *Ultramicroscopy* 95 (2003) 215-221.
- [28] R.P. Kolli, D.N. Seidman, *Micros. Microanal.* 13 (2007) 272-284.

第三章 鉄鋼材料応用におけるアトムプローブの定量性および他問題点把握

3.1. 緒言

第二章で述べたように、アトムプローブの元素定量性については、針試料を構成する原子が電界蒸発したイオンを直接検出するため、原理的には全ての元素において電界蒸発が適正に起こることが良好な定量性を得るための基本と考えられる。しかし、実際には元素による Evaporation field (本論文では蒸発電界と訳す) の違いに起因した定量性のずれやその他の原因によるアーティファクトが報告されている[1]。本章では合金元素定量性に関わる、鉄鋼中の主要な合金元素の優先蒸発および優先遅延傾向、および母相結晶方位依存性について実験により調べた内容を述べる。

Miller と Smith は、Fe-3 wt%Si 合金を用いた IDAP 測定により、パルス比が低いほど、また試料温度が高いほど、さらにはパルス周波数が低いほど、Si の検出組成が実際の組成よりも高くなることを示した[2]。反対に、Worrall と Smith は Fe-0.6 wt%Cu 合金を用いた測定により、Cu の検出組成は低下する方向にはずれていくことを報告した[3]。図 3-1 に、アトムプローブ測定における印加電圧の模式図を示す。ここでは正の電圧パルスが重畳している場合を示す。アトムプローブ測定は、DC 電圧に重畳させて一定の周波数でパルス電圧が印加されたときに電界蒸発したイオンが検出され、パルス電圧が印加されていないときに電界蒸発 (DC 蒸発) したイオンは検出されない。図 3-2 に、Fe 中の Si および Cu を測定する場合の蒸発電界の温度依存性を示す[1]。電界蒸発は熱活性化過程であるため、温度が高くなると蒸発電界は低下する。また、Si は母相の Fe よりも蒸発電界が高く、Cu は低い。温度が高くなると蒸発電界の元素種による差は大きくなると示されている[4, 5]。ただし、蒸発電界は閾値ではなく電界により蒸発レートが変化するものであり、図中には電界蒸発レートとして示した。Si の検出組成が高くなる理由は、パルス電圧が印加されていないときに Si に比べ蒸発電界の低い Fe 原子が DC 電圧のみ印加中に優先蒸発したことにより、パルス電圧印加時に蒸発する Fe イオンの量が減少し、見かけの組成として Si の濃度が高くなると説明された[1, 6]。これは Fe に対して Cu のほうが蒸発電界が低く、優先蒸発したことを意味する。さらに近年の LEAP を用いることでパルス周波数を高めた場合、パルス電圧が印加されていない時間が非常に短くなり、優先蒸発がかなり抑えられると報告された[7]。蒸発電界の異なる元素を含む試料を測定する場合、いずれの元素もパルス電圧が印加されていないときにはほとんど電界蒸発せずに、パルス電圧が印加されたときには電界蒸発するようにパルス電圧比、試料温度を選択する必要がある。図 3-3 に、Fe-1.23at%Cu 合金を温度を変化させて測定した際の、Cu 原子マップおよび Cu の検出組成を示す。試料温度を上昇させると、本来の合金組成よりも低く検出組成が外れていく。このように、元素種により優先蒸発および優先遅延の傾向が異なることから、アトムプローブ測定を各種鉄鋼材料の測定に適用するにあたり、鉄鋼材料に添加される各元素について、定量性が得られる測定条件を把握する必要がある。また、鉄鋼材料における最も重要な合金元素である炭素 (C) については、分子イオンや複合イオンを多く形成することが知られており、マススペクトルにおいてこれらを含めた同定が重要である[9]。セメントタイト (Fe_3C) について定量性を調べた文献[10, 11]があるが、固溶 C については定量測定の問題点や定量性の得られる条件は報告されていなかった。

以上のことから、本章では、鉄鋼材料に頻繁に用いられる合金元素について、定量性を阻害する優先蒸発の測定条件依存性を調べ、定量性の得られる条件を把握すること、また、固溶 C について定量測定の問題点およびその原因を理解することを目的とする。

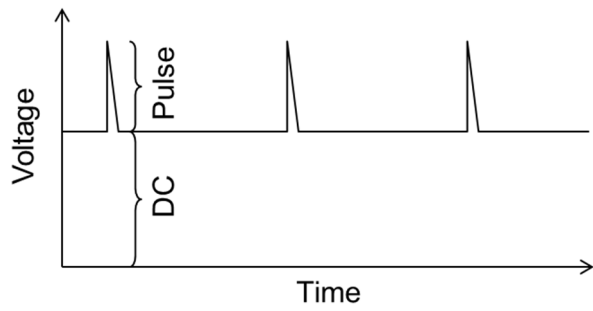


図 3-1. APT 測定における印加電圧の時間変化の模式図

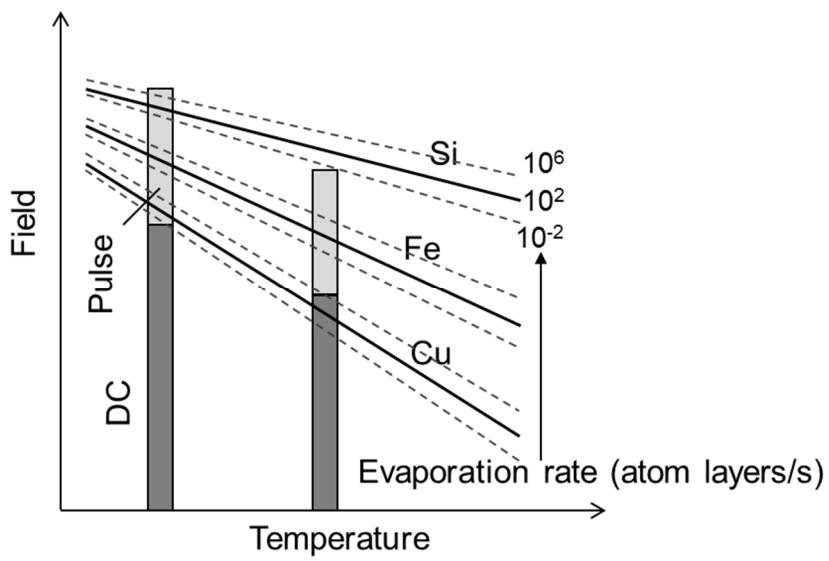


図 3-2. 試料温度と電界蒸発レートの関係 参考:[1]

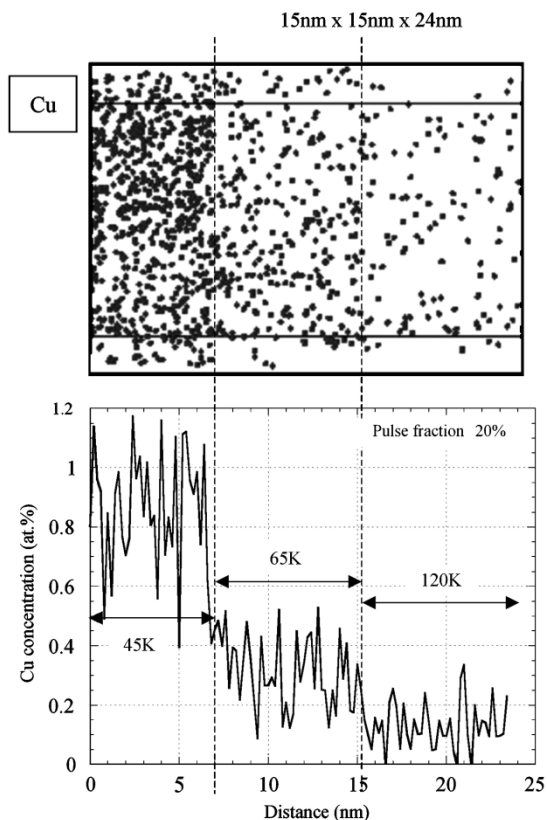


図 3-3. Fe-1.23 at%Cu 合金を試料温度を変化させて 3DAP を用いて測定した際の、Cu 原子マップおよび Cu の検出組成変化 [8]

3.2. 測定試料

試料には、いずれも溶体化熱処理された Fe-6.26 at%Si、Fe-1.88 at%Ti、Fe-1.08 at%Cr、Fe-1.23 at%Cu、Fe-0.51 at%Mn、Fe-0.26 at%Mo の各合金を用いた。いずれの試料もフェライト単相であり、溶体化処理により合金元素を均一に固溶させたものである。また、炭素の測定のためには、C 原子が均一に固溶したフェライト鋼、急冷マルテンサイト鋼、およびセメントサイトを測定するため球状化熱処理されたパーライト鋼を用いた。フェライト鋼は、第四章で作製するフェライト単相モデル鋼（化学組成：Fe-0.15C-0.2Mn-6.1 at%Al）であり、1300 °Cで 10 min.保持した後、攪拌水で急冷することにより溶体化熱処理された。このフェライト鋼は第四章に示す通り溶体化熱処理中を通してフェライト単相であり、急冷後の組織はマルテンサイトではなく、C が過飽和に均一固溶したフェライトである。C の室温時効による拡散を防ぐため、試料はアトムプローブ測定の直前まで -30 °C の低温で保存した。マルテンサイト鋼および球状化熱処理されたパーライト鋼の化学組成は Fe-4.2C-0.2Si-0.29Mn-0.22 at%Cr である。球状化熱処理パーライト鋼は強伸線加工されたパーライト鋼を 500 °C にて 5 h 熱処理したものである [10]。マルテンサイト鋼はオーステナイト域 950 °C にて 2 h 保持した後水冷して得たものである。

3.3. 鉄鋼中固溶元素測定におけるアトムプローブ定量性評価

3.3.1. パルス比依存性

本実験においては、精度良く条件の影響を調べるため、同じ針試料を用いてパルス比や温度等の条件を測定中に変化させ、連続的に測定を行った。はじめに、検出組成のパルス比依存性を調べるため、Fe-Si合金試料を用いて3DAP装置による測定を行った。試料温度は65 K、パルス周波数は1.5 kHzで測定した。アトムプローブ測定前の試料をFIM (Neガス、65 K)により観察することで結晶方位を調べ、測定方位は110ポールの周辺とした。図3-4に、パルス比を5%–30%の範囲で変化させて測定したときのSi原子の検出組成変化を示す。各条件において少なくとも10万イオンのデータを取得することで、測定の統計誤差による標準偏差が0.08 at%以下となるようにした。点線は本合金の化学組成を表す。パルス比が低くなると、Siの検出組成が化学組成よりも高くなる方向にはずれていくことがわかる。パルス比が10%より低くなると検出組成は異常に高くなり、もはや正常な測定が不可能だった。これらの結果は従来の報告と一致する[2]。本結果より、以下の検出組成定量性の試料温度依存性を調べる実験においては、パルス電圧比が十分高くなるよう15%以上を用いた。

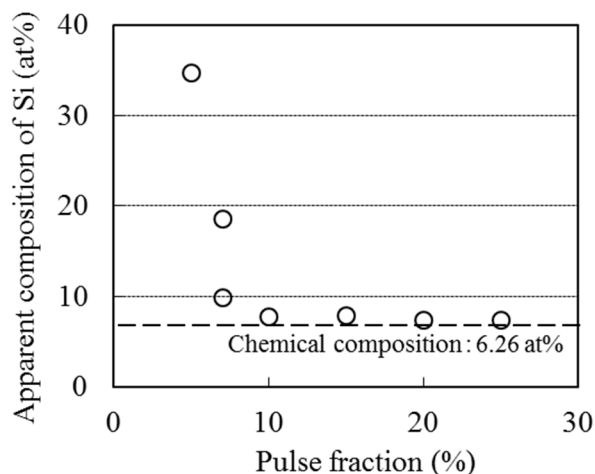


図3-4. Si原子の検出組成のパルス比依存性 [8]

3.3.2. 試料温度依存性

次に、同じく3DAP装置において試料温度を45–120 Kの範囲で変化させた。図3-5に、パルス電圧比が15%および20%のときのFe-Si合金中のSi検出組成の試料温度依存性を示す。試料温度は低いほど検出組成は化学組成に近づいている。試料温度が高くなるとSiの検出組成は高くなるほうにはずれている。また、同じ試料温度でもパルス電圧比が低い15%のほうがはずれる度合いが大きい。一方で、図3-3に示したように、Fe-Cu合金においては、試料温度が高くなるとCuの検出組成が低くなっている。

Fe中のSiとCuとで検出組成のずれる方向が反対の理由は、本章3.1節に述べたようにFeに対する優先蒸発するか優先遅延するかの違いのためであり、Fe-Si合金ではSi原子が優先遅延、Fe-Cu合金ではCu原子が優先蒸発するために、Fe-Si合金ではFe原子の検出イオン数が減り、Fe-Cu合金ではCu原子の検出イオン数が減り、それぞれSi検出組成が上昇し、Cu検出組成は低下した。

Fe合金中のFe原子に対する優先蒸発のしやすさは、合金元素によって異なると考えられる。図3-6

には、Fe-Ti、Fe-Cr、Fe-Cu、Fe-Mo の各合金の検出組成のパルス電圧比 20%における試料温度依存性を示す。Ti は Si と同じように試料温度の上昇によって検出組成が上昇し、一方で Cr は若干低下、Cu は大幅に低下、Mo はあまり変化しなかった。図 3-7 には各元素種の傾向について比較するため検出組成を化学組成で割って規格化した値を縦軸とした試料温度依存性を示す。Si、Ti、Mo は試料温度 65 K 以下では検出組成が収束しほぼ化学組成と近い値を示したのに対し、Cu および Cr においては試料温度が 50 K 以下で化学組成とほぼ同じ値となった。特に Cu においては、試料温度 65 K でも大きく検出組成が低下するため、測定温度に注意が必要である。

実際の化学組成と検出組成との違いは、母相に対して優先蒸発または優先遅延した結果生じたと解釈することができる。電界蒸発理論によると、材料の結合力が小さいほど蒸発電界の温度依存性が大きくなること示されている[4, 5]。蒸発電界は試料温度が上昇すると低くなる、すなわちより低電界で蒸発しやすくなるが、このとき電界蒸発し易い元素のほうが電界蒸発し難い元素よりも蒸発電界の低下がより大きいため、蒸発電界の差が大きくなる (図 3-2) [1]。本実験結果からは、Fe-Si 合金および Fe-Ti 合金においては試料温度の上昇に伴い Si および Ti 原子よりも母相の Fe 原子の方が優先蒸発しやすくなり、DC 電圧のみが印加している時間帯に電界蒸発したことにより、パルス電圧印加時に蒸発し正規に検出された Fe 原子の比率が低下したことで、Fe の検出組成が低下すなわち Si および Ti の検出組成が上昇したと説明される。Fe-Mo 合金においては Mo 原子の母相 Fe 原子に対する優先蒸発も優先遅延も起きず、試料温度の変化に対して Mo の検出組成が変化しなかったと説明される。一方で、Fe-Cr 合金および Fe-Cu 合金においては母相の Fe 原子よりも Cr および Cu 原子が優先蒸発したため、Cr と Cu の検出組成が低下したと説明される。組成のずれの大きさは Fe 原子との蒸発電界の違いの大きさに対応するものと考えられる。

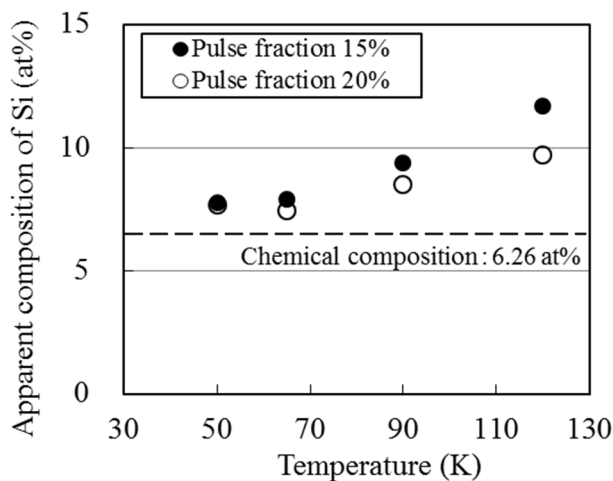


図 3-5. パルス比 15%および 20%のときの Fe-Si 合金中の Si 検出組成の試料温度依存性 [8]

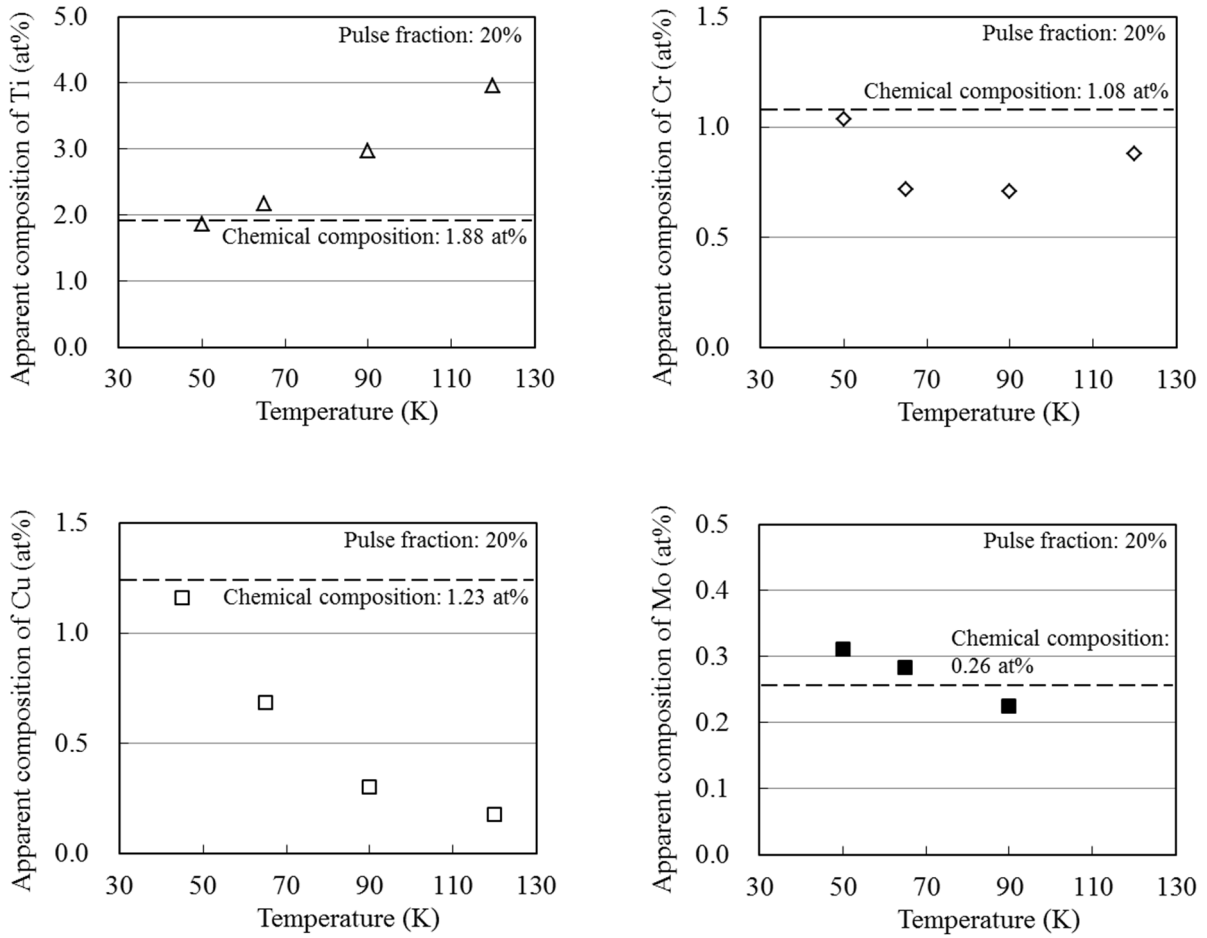


図 3-6. Fe-Ti、Fe-Cr、Fe-Cu、Fe-Mo の各合金の検出組成のパルス比 20%における試料温度依存性

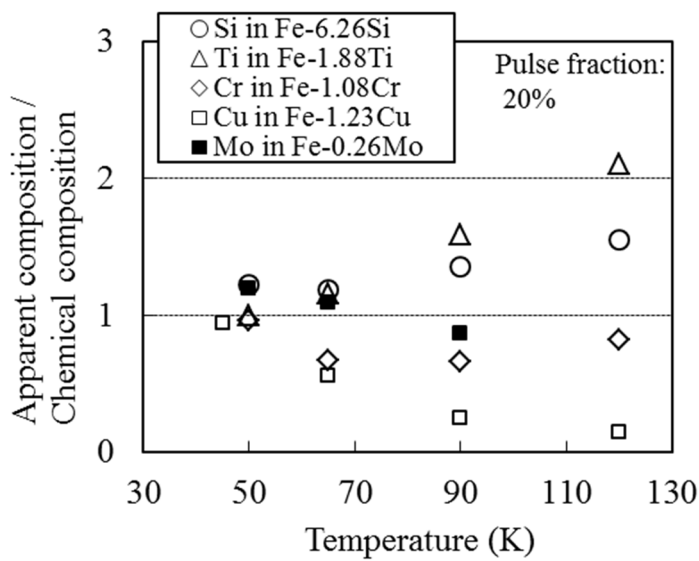


図 3-7. 検出組成を化学組成で除して規格化した値を縦軸とした試料温度依存性 [8]

3.3.3. Mn 測定濃度の結晶方位依存性

図 3-8 に、3DAP を用いパルス比 20%測定時の Fe-Mn 合金の Mn 検出組成の試料温度依存性を示す。本検討においては、結晶方位も変化させて測定を行った。110 ポールから 200 ポールに向かう方向にわずかに回転した方向の測定においては、試料温度の低下に対して Mn の検出組成は収束せず低下した。一方で 110 ポールから隣の 110 ポール方向にわずかに回転した方向の測定においては、試料温度が低下するに従い合金組成に収束した。測定結晶方位による検出組成の変化を詳細に調べるため、同一の針試料用装置内で傾斜させて再度測定することで、様々な結晶方位からの測定を行った。図 3-9 に、試料温度 50 K における Fe-Mn 合金の FIM 像と、ステレオ投影図上に表示した同じく 50 K における検出組成の分布を示す。結晶学的に等しい方位については、一つの測定結果をもとに同じ結果として示した。結晶方位の違いにより、試料の化学組成の 0.51at%に対して最小値で-0.3at%から最大値で+0.2at%の範囲で検出組成が上下した。110 ポールの周りでは試料がわずかに 10°傾斜された場合でも大きく変化した。最も高い検出組成が得られた方位は 200 であり、最も低いものは 110 ポールから約 10°、200 ポールに傾斜した方位であった。

Fe-Mn 合金においては試料温度が 50K と低い場合でも、測定結晶方位の違いにより Mn の検出組成が大きく変化した。これが図 3-8 において試料温度低下時に Mn の検出組成が収束しなかった理由と考えられる。図 3-8 には、視野角が約 30°の広角 3DAP の測定結果も同時に示した。広角 3DAP で測定した場合、Mn の検出組成は試料温度による変化がほとんどなくなり、また温度低下に伴い化学組成に収束した。以上の結果から、Fe-Mn 合金においては優先蒸発も優先遅延も試料温度 50 K においてほとんど生じておらず、3DAP での測定において試料温度の低下により検出組成が収束しなかった原因は優先蒸発や優先遅延ではないと考えられた。視野角の小さい 3DAP で観察されたこの結果は、検出組成が母相の結晶方位によって変化することを示す。また、低温で顕著に現れた。

試料の結晶方位によって検出組成が変化する原因としては、針試料の表面を原子が拡散する surface diffusion (表面拡散) [12]、電界の高い領域に向かって移動する Field induced migration [13, 14]、または針試料からイオンが飛行する際に軌道がずれる Trajectory aberration [1] のいずれかが考えられる。Gault らの報告によると、Mn は Fe と比べて原子半径が大きいいため、Field induced migration しにくく、原子マップにおける見かけ上の濃淡の原因にならない。本実験では、図 3-8 からわかるように試料温度を 50 K まで冷却しても検出濃度のずれがむしろ大きくなることから、表面拡散や Field induced migration が原因とは考えにくい。一方で、trajectory aberration においては、Fe 母相と合金元素との蒸発電界の違いによってわずかにイオンの軌道の違いが異なることが報告されている[15, 16]。しかし、今回の広角 3DAP による実験結果からは Mn の優先蒸発や優先遅延は見られなかったことから、Fe と Mn とで蒸発電界の違いはほとんどないと考えられた。したがって、Fe と Mn 原子との蒸発電界が結晶方位により異なった可能性が考えられる。試料温度が低下したときに起りやすくなる現象として、試料温度が低下した際には針試料表面のファセットがより明確に観察されると考えられている[14]。この時のファセットの出やすさと固溶 Mn 原子との取りやすい位置関係、trajectory aberration との両方が関係している可能性があるが、Mn の結晶方位依存性について原因を理解するためにはより詳細な検討が必要である。

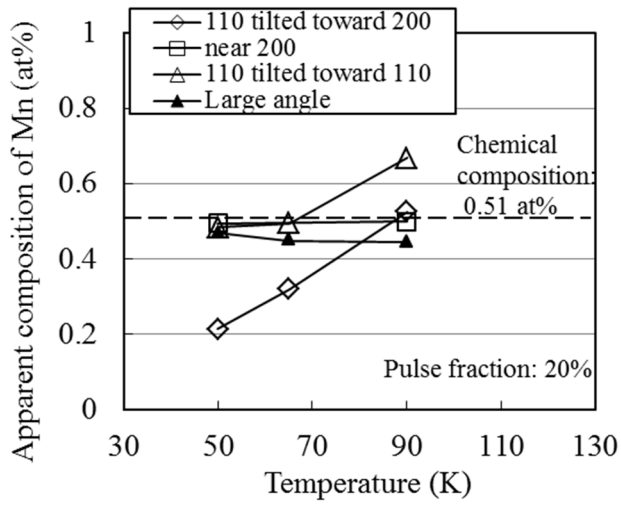


図 3-8. Fe-Mn 合金における Mn 検出組成の試料温度依存性 [8]

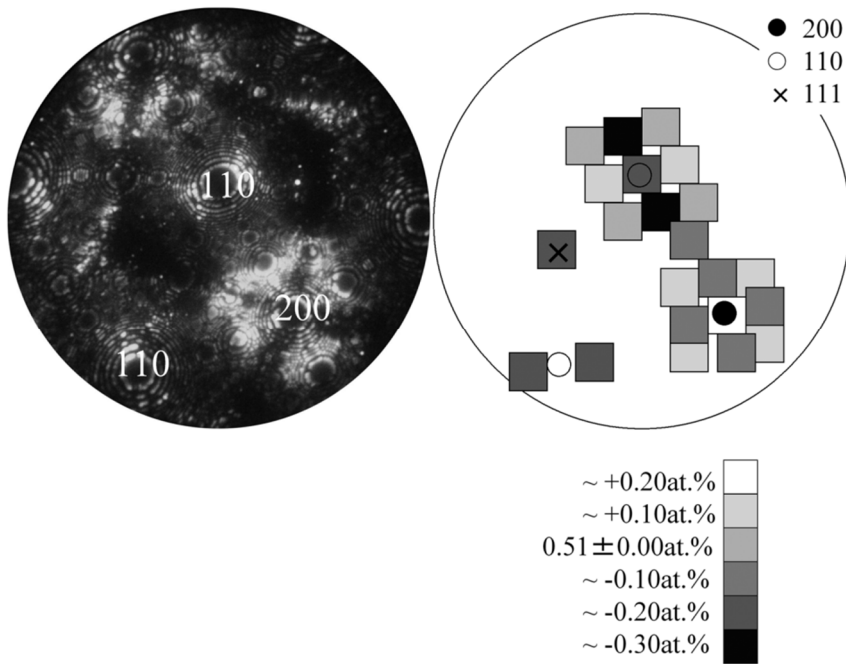


図 3-9. 試料温度 50K における Fe-Mn 合金の FIM 像と、ステレオ投影図上に表示した同じく 50K における検出組成の分布 [8]

3.3.4. 合金固溶元素の優先蒸発傾向

図 3-6 および 3-7 から示されるように、試料温度による検出組成のずれの程度とその方向は元素により大きく異なった。本実験からは、フェライト母相中の希薄な合金元素の優先蒸発傾向、すなわち電界蒸発のしやすさの順は $\text{Cu} > \text{Cr} > \text{Mn} \sim \text{Mo} > \text{Fe} > \text{Ti} \sim \text{Si}$ であった。

純金属の蒸発電界 (Evaporation field) は Tsong により Image hump theory により計算された[17]。蒸発電界は、昇華エネルギー (結合エネルギー) とイオン化エネルギーと仕事関数とで表される[18]。蒸発電界が高いほど当該元素は電界蒸発しにくいことが知られている。表 3-1 に、本実験の試料の合金元素の純金属中における蒸発電界を示す[17]。Fe に対して、Ti, Cr, Cu, Mn は蒸発電界が低く、Si は同等、Mo は高く、本実験結果と一致しない。本実験で用いた試料は合金添加元素量の少ない希薄合金系であるため、合金元素の周囲はほとんど Fe 原子に囲まれている。したがって、合金元素同士の結合を考えた純金属の蒸発電界ではなく、Fe 原子との結合を考えた際の蒸発電界を考慮する必要がある。Brandon は、Image hump model を基に Fe 中の希薄固溶原子の電界蒸発の活性化エネルギー障壁 Q'_n を計算した[19]。ここで Brandon は希薄合金の昇華エネルギーを、母相純金属の昇華エネルギーと合金元素の希薄固溶原子の溶解エンタルピーの和と近似した。表 3-2 に、Brandon の結果を示す。計算された Q'_n の値は、本実験における Fe 中合金元素の固溶原子の電界蒸発されやすさの順と概ね対応し、 Q'_n が高いほど電界蒸発しにくい傾向を示した。しかしながら、Cu, Cr と Mn との電界蒸発しやすさの順は対応せず、また Ti と Mo については計算されていない。

そこで、希薄合金系の溶解エンタルピーを参照し、母相との結合エネルギーによる検討を行った。図 3-10 に、Niessen らによって計算された、液相 Fe 中の無限希釈の液相 Cu, Cr, Mn, Mo, Ti, Si の溶解エンタルピーを示す[20]。それぞれ +50, -6, +1, -9, -74, -75 kJ/mol であり、この溶解エンタルピーの順は、本実験で得られた電界蒸発されやすさの順とおおよそ一致する。これは、液相ではあるが Fe 原子と合金原子との結合力に対応する。Fe-Cu 合金を例に説明すると、3つの原子同士の結合、Fe-Fe, Fe-Cu, Cu-Cu が存在する。合金系のエンタルピーは、合金中に存在する全ての結合のエネルギーの合計である。本研究で使用したような希薄な Fe-Cu 合金においては Cu-Cu 結合はほとんど存在しないため、Fe-Fe および Fe-Cu の結合エネルギーが支配的である。したがって、Fe 中への Cu の正の大きな溶解エンタルピーは、Fe-Cu 結合が導入されることにより合計のエンタルピーが増加することを示す。これは、Fe-Cu の結合エネルギーは Fe-Fe の結合エネルギーよりも著しく弱いことを意味する。対照的に、Fe 中への Ti および Si の負の溶解エンタルピーは、Fe-Si および Fe-Ti 結合が Fe-Fe 結合よりも著しく強いことを意味する。Cr, Mn, Mo の溶解エンタルピーは同計算結果によると 0 に近いことは、Fe-Cr, Fe-Mn, Fe-Mo の結合エネルギーは Fe-Fe の結合エネルギーとあまり変わらないことを意味する[20]。また、Fe との二元合金状態図によると、Cu は Fe と相分離、Cr および Mn は全率固溶、Mo, Ti, Si は Fe と規則相を形成する傾向がある[21]。すなわち Fe-Mo の結合エネルギーは Fe-Fe, Fe-Cr, Fe-Mn よりも大きいと考えられる。これらの解釈を用いれば、実験結果をおおよそ説明することができ、さらに他の合金系における合金元素の優先蒸発傾向を予測することにも適用できると考える。電界蒸発の活性化エネルギーは、結合エネルギー、イオン化エネルギー、仕事関数の和であるため、厳密にはこれらを全て考慮する必要があるが、本実験で使用した合金系の範囲においては結合エネルギーが支配的だったと考えられる。

表 3-1. Image hump model により予測された Fe, Si, Ti, Cu, Cr, Mn, Mo の純金属における蒸発電界 (A : 昇華エネルギー、 I_n : n 価にイオン化するエネルギー、 Φ : 仕事関数、 F_n : n 価の蒸発電界) [17, 22]より抜粋

Element	A (eV)	I_1 (eV)	I_2 (eV)	I_3 (eV)	Φ (eV)	F_1 (V/nm)	F_2 (V/nm)	F_3 (V/nm)	F_{obs} (V/nm)	References
Cu	3.50	7.726	20.292	36.83	4.6	<u>30</u>	43	77	30	Tsong 1978
Cr	4.10	6.766	16.50	30.96	4.6	<u>27</u>	29	51		Tsong 1978
Mn	2.98	7.435	15.640	33.67	3.8	<u>30</u>	<u>30</u>	60		Tsong 1978
Mo	6.810	7.10	16.15	27.16	4.2	65	<u>41</u>	51	46	Tsong 1978
Fe	4.29	7.90	16.16	30.651	4.4	42	<u>33</u>	54	35	Tsong 1978
Ti	4.855	6.82	13.58	27.49	4.0	41	<u>26</u>	43	25	Tsong 1978
Si	4.670	8.150	16.340	33.490	4.80	45	<u>33</u>	60		Gault 2012

表 3-2. Fe 中の希薄固溶原子の活性化エネルギー障壁 Q'_n の計算結果 [19]

Field evaporation of solute atoms in iron ($\phi = 4.17\text{eV}$)						
	$-\Delta\bar{H}_s(\text{ref.}^{11})$ or H_s^* (eV)	A^{**} (eV)	$\Sigma_n I_n$ (eV)		Q'_n (eV)	
			1	2	1	2
Fe	-	4.20	7.90	24.4	8.00	7.19
Cr	-0.13	4.00	6.74	23.4	6.57	6.75
Mn	-0.05	2.77	7.43	23.1	6.03	6.23
Co	0.00	4.40	7.86	25.5	8.09	7.64
Ni	0.07	4.43	7.63	25.8	7.89	7.78
Cu	-0.35	3.05	7.72	27.9	6.60	8.03
Al	0.44	3.74	5.97	24.8	5.54	7.17
Si	1.26	6.16	8.15	24.5	10.14	7.90
C	-0.87	6.60	11.22	35.49	13.60	11.90
N	-0.62	3.10	14.48	43.95	13.40	13.70

* Table 1.

** Values based on available data for H_s or $-\Delta\bar{H}_s$ and known values of A_0 and E_d (ref. 7).

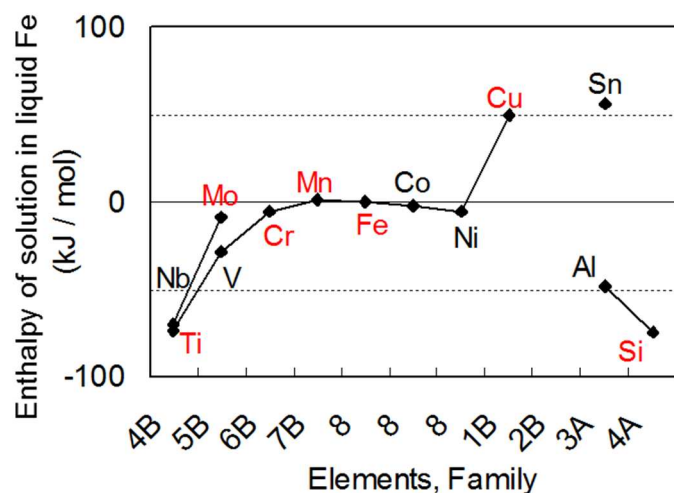


図 3-10. 液相 Fe 中の無限希釈の液相溶質原子の溶解エンタルピー [20]

3.4. フェライト中の固溶炭素定量測定の問題点

3.4.1. 固溶炭素検出における結晶方位による異常分布

図 3-11 に、広角 3DAP を用いて測定した、フェライト鋼、マルテンサイト鋼、および球状化熱処理パーライト鋼の C および Fe 原子の 3D 原子マップ、および FIM 像を示す。マススペクトルにおいて 6, 6.5, 12, 13 Da のピークを C の単原子イオン、18, 18.5, 36 Da のピークを C₃ 分子イオン、24.5 Da を C₄ 分子イオン、と同一とした。Sha らのアサインメント[9]と異なり 24 Da は C₂ 分子イオンとした。フェライト鋼では C の濃度が低いため、現れないピークもあった。実際はフェライト鋼に均一に C 原子が固溶しているはずだが、原子マップにおいては、C 原子は不均一に、アトムプローブ測定方向に沿って分布している。一方で、マルテンサイト鋼および球状化熱処理されたパーライト鋼のセメンタイトの原子マップでは C の分布に濃淡はなく、実際の C 分布と同様と考えられた。FIM 像ではマルテンサイトとセメンタイトでは明瞭なコントラストが見られなかったのに対し、フェライトでは結晶方位に応じた明瞭なコントラストが見られた。各相における FIM のコントラストと C 原子分布とは関係があるのではないかと考えられる。

フェライトにおける固溶 C の濃淡は、実際の偏析や炭化物の析出物の可能性もあるため、結晶方位を変えて複数測定したが、常に測定方向に平行に濃化領域が現れたため、結晶方位によるアーティファクトと考えられた。

図 3-12(a)および(b)に、フェライト鋼の FIM 像および対応する針正面から観察した C 原子マップ (xy-plot) にそれぞれ面方位を記したものを示す。試料温度は 65 K、パルス比は 25%で測定した。針試料をチャンバー内で x 軸および y 軸方向にそれぞれ傾斜させて繰り返し測定したものを組み合わせて、60°を超える広い視野を示した。C 原子が 200, 112, 222 ポールおよびそれらを結ぶ晶帯に網目状に濃化しており、反対に 110 ポール周りでは薄くなっている。C 原子の濃化位置は、FIM 像における暗い領域に対応しているようである。図 3-12(c)に、図 3-12(b)の領域における C の濃度の 2D concentration profile を示す。2D concentration profile における濃度を計算する領域は 1 nm×1 nm とし、但し滑らかに等濃度線を描くために 15 nm×15 nm の範囲内で重みづけをしたスムージング処理をした。測定点間隔は 1 nm である。このようにして求めた C の局所濃度の最高値は 112 ポールにおいて 1 at%にも達し、最低値は 110 ポール周囲において 0.01at%だった。なお本鋼の実際の C 原子の固溶濃度は約 0.15 at%である。これほど著しい濃度の局所化（濃淡）はフェライト鋼の固溶 C 原子のみに見られ、他の合金元素の Mn と Al にはほとんど生じていなかった。固溶 C のみに強く生じるアーティファクトであり、その原因として①針表面上の C 原子の表面拡散、または②C 原子の Trajectory aberration のいずれかと考えられる[24, 25]。これを以下“炭素濃淡アーティファクト”と呼ぶ。

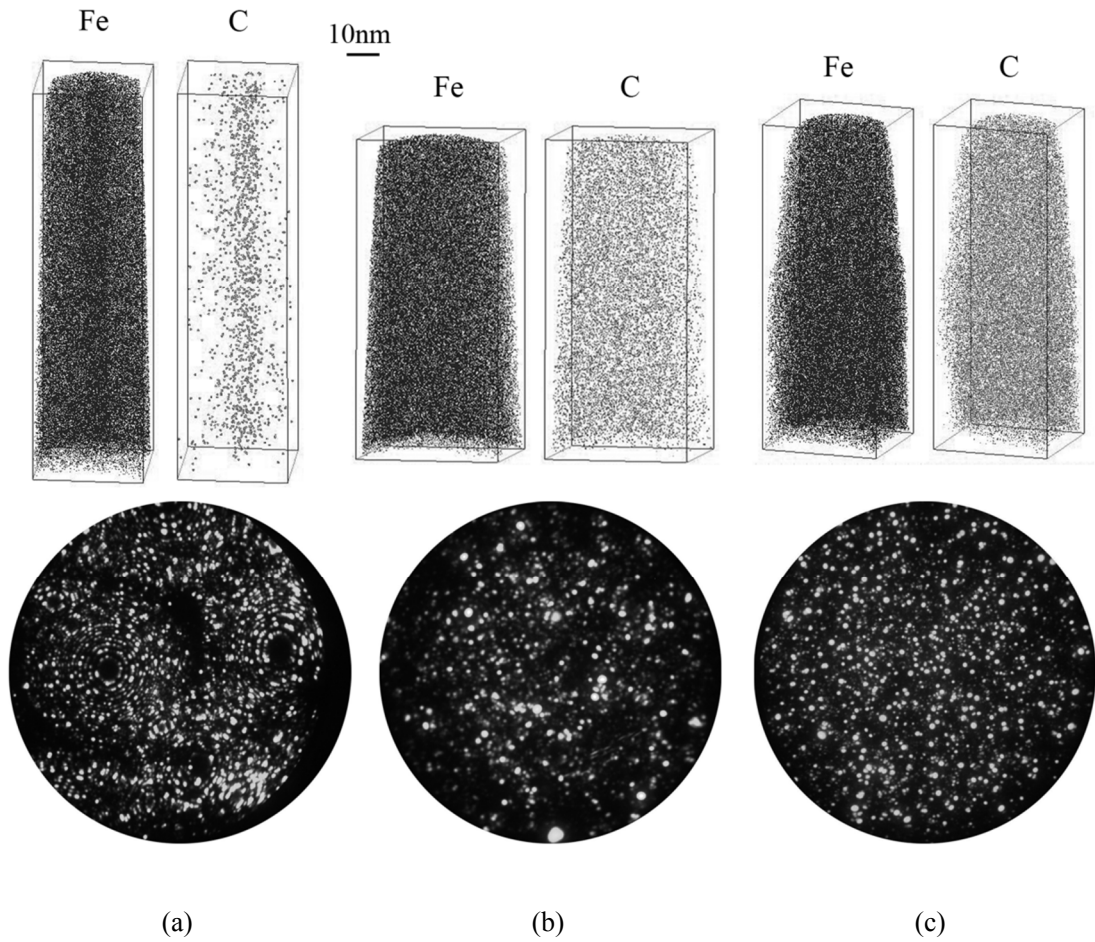


図 3-11. (a) フェライト鋼、(b) マルテンサイト鋼、(c) 球状化熱処理パーライト鋼における C, Fe 原子マップおよび FIM 像 [23]

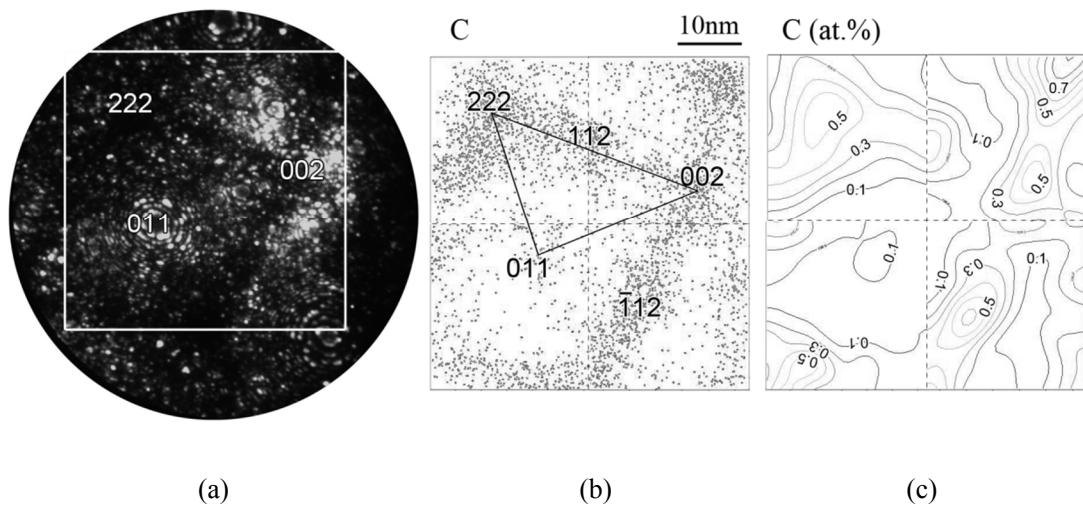


図 3-12. (a) フェライト鋼の FIM 像、(b) (a)の四角で囲った領域について針正面から観察した C 原子マップ (xy-plot) にそれぞれ面方位を記したもの (c) (b)に対応する炭素濃度の 2D concentration profile [23]

3.4.2. 炭素濃淡アーティファクトの機構考察

このアーティファクトの影響をつきとめるため、C原子の拡散長を変化させることを狙って、針試料温度を変化させたアトムプローブ測定を行った。もしCの表面拡散が主要因であった場合は、試料温度低下によりC濃淡の程度が小さくなるものと考えた。

図3-13に、試料温度を変化させて測定したときのC原子マップ(xy-plot)を示す。112方向を中心に向けて測定を行った。試料温度を90 Kから30 Kまで低下させてもいずれもC原子の濃淡は生じていることがわかる。温度依存性を調べるために、112ポール周りの局所C濃度変化を調べた。図3-13(b)に示すように112ポールを中心に、 $9^\circ \times 6^\circ$ から $9^\circ \times 19^\circ$ までサイズを変化させて領域を切り取った。図3-14に、各試料温度における切り取った領域内のC濃度の変化を示す。112ポール方向へのC原子の濃化傾向は試料温度30–90 Kの間でほとんど変化していなかった。この結果の意味するところは、C原子の表面拡散の影響はほとんどないか、または、30 Kの低温においても表面拡散が十分に生じているかのどちらかであると考えられる。

図3-15に、図3-14で使用した同じ領域内におけるC分子イオン比を示す。C分子イオン比は全部のCイオン(C+C₂+C₃)に対する分子イオン(C₂+C₃)の比率を原子数比に直して求めた。分子イオン比は112ポールからの距離にかかわらずほとんど一定であった。しかしながら、試料温度が低下すると分子イオン比は低下した[1, 10]。C分子イオンは、電界蒸発時のC原子の優先遅延や表面拡散によりC原子同士が集まって生じると報告されている[9]。したがって本実験結果で、試料温度が90 Kから30 Kに低下するに従い分子イオン比率が下がったことは、温度の低下に伴い電界蒸発時の表面拡散の程度が減少したことを意味する。もしC原子の表面拡散が原子マップにおけるCの濃淡アーティファクトの原因だとすれば、試料表面のC濃度が実際に局所変動していることになる。もし試料表面のC濃度が実際に局所変動していれば、濃度の高い112ポールに近いところほどC原子同士の衝突頻度が高いためCの分子イオン比率が高くなると考えられる[1, 9]。しかしながら、実際の観察では分子イオン比率は112ポールからの距離にかかわらず変化しなかった。したがって本結果からは、実際の試料表面におけるC原子濃度は場所によらず均一であったと考えられる。これよりC原子の表面拡散は原子マップにおけるC濃淡アーティファクトの主要因ではないと考えられる。もう一つの要因として、FeイオンとCイオンとの電界蒸発時の軌跡の違いによるtrajectory aberration [16, 25]がC濃淡アーティファクトの原因ではないかと考えられた。

一方で、Gaultらの報告によればC,N,P等の原子半径の小さな原子は、電界の勾配に従って電界の強い方向に移動(Field induced migration)し、試料温度をかなり低下させても生じることが報告された[14]。本実験で観察されたC原子の見かけ上の濃淡も低温でも変化しなかったのはField induced migrationが抑えられなかったことが考えられる。しかし、見かけ上C濃度の高い部分で分子イオン比が高くないことに対しては、現状で説明できない。

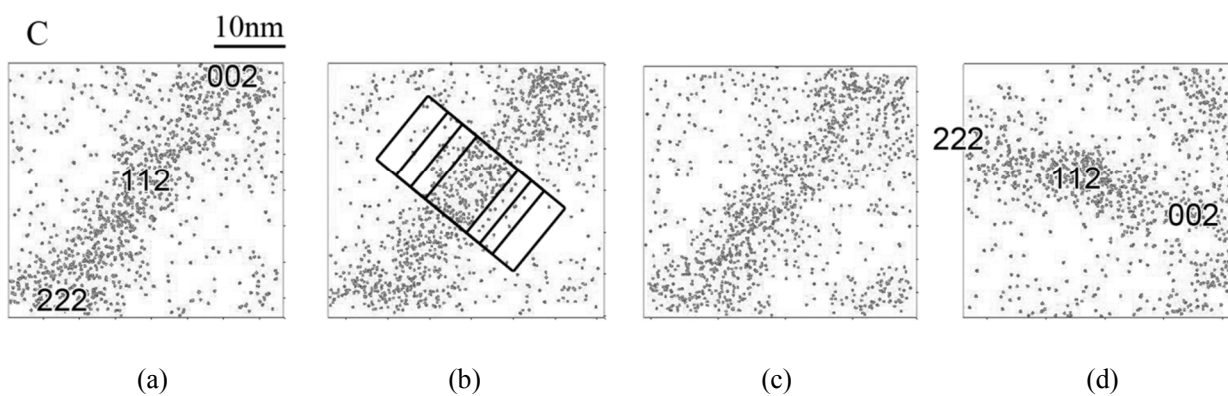


図 3-13. 試料温度を変化させて測定したときの C 原子マップ (xy-plot) (a) 試料温度 90 K, パルス比 25% (b) 65 K, 25% (c) 40 K, 25% (d) 30 K, 20% [23]

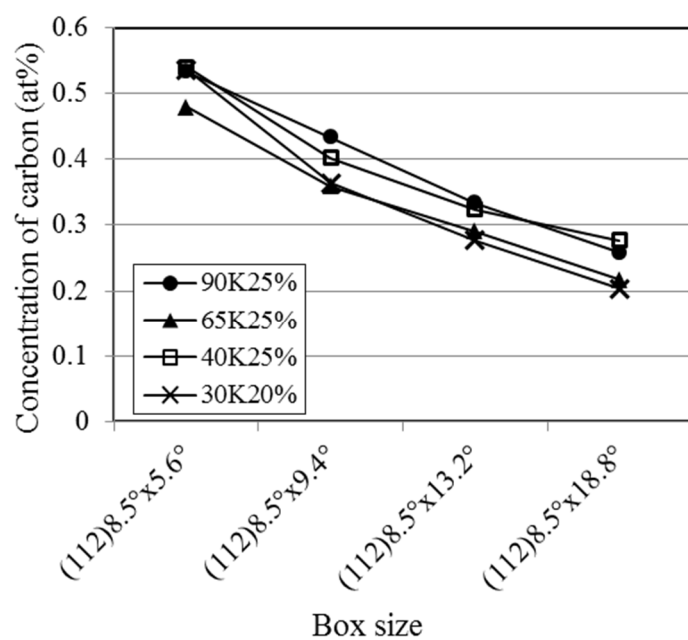


図 3-14. 領域内の C 濃度の変化の試料温度依存性 (領域は図 3-13.に示す) [23]

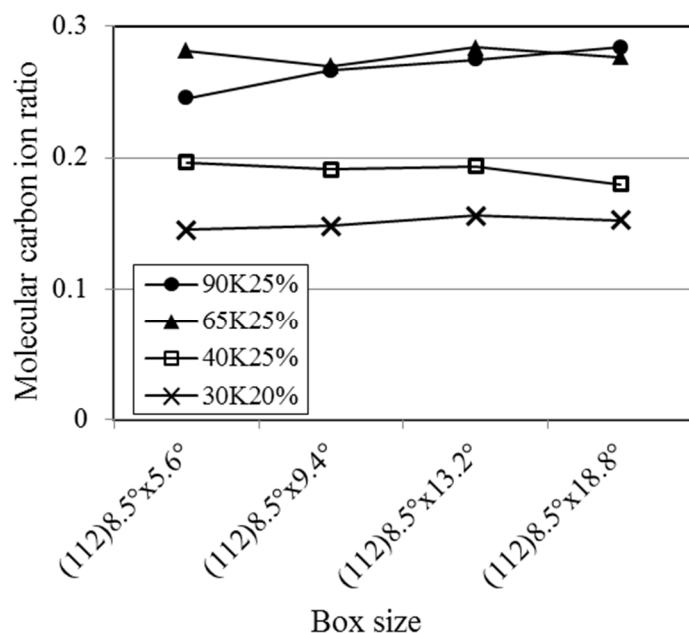


図 3-15. 領域内における C 分子イオン比（領域は図 3-13.に示す） [23]

3.5. 結言

希薄な Fe-Si, Fe-Ti, Fe-Cr, Fe-Cu, Fe-Mn, Fe-Mo 合金を用いて、アトムプローブ測定における鉄鋼材料フェライト中の主要な固溶合金元素の定量性を調べた。また、フェライト中の固溶 C 原子の定量測定のための問題点を調べた。以下のことがわかった。

- (1) 元素種によって優先蒸発または優先遅延による定量性の低下が見られた。パルス比 20%以上、試料温度 65 K においてほぼ定量性の良い測定が可能であった。しかし、Fe-Cu の場合はさらに低温での測定が求められる。
- (2) フェライト中の合金固溶元素の優先蒸発傾向、すなわち電界蒸発のしやすさの順は Cu > Cr > Mn ~ Mo > Fe > Ti ~ Si であり、この順は合金中の Fe 原子との結合力に対応していた。
- (3) 原子マップにおいて、フェライト中の固溶 C 原子は 200, 112, 222 ポールとそれらを結ぶ晶帯に網目状に見かけ上濃化し、110 ポール周りでは薄くなる“炭素濃淡アーティファクト”の存在が見出された。これは Fe 母相原子と固溶 C 原子との電界蒸発時の軌跡の違いによる Trajectory aberration が原因と考えられた。

参考文献

- [1] M.K. Miller, Atom Probe Tomography, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2000.
- [2] M.K. Miller, G.D.W. Smith, J. Vac. Sci. Technol. 19 (1981) 57.
- [3] G.M. Worrall, G.D.W. Smith, J. Phys. 47 (1986) C2-C245.
- [4] M. Wada, Surf. Sci. 145 (1984) 451-465.

- [5] M. K. Miller, A. Cerezo, M.G. Hetherington, G.D.W. Smith, *Atom Probe Field Ion Microscopy*, Oxford University Press, Oxford, 1996.
- [6] J. Takahashi, K. Kawakami, *Surf. Interface Anal.* 46 (2014) 535-543.
- [7] M.K. Miller, K.F. Russell, *Surf. Interface Anal.* 39 (2007) 262.
- [8] Y. Yamaguchi, J. Takahashi, K. Kawakami, *Ultramicroscopy* 109 (2009) 541-544.
- [9] W. Sha, L. Chang, G.D.W. Smith, L. Cheng, E.J. Mittemeijer, *Surf. Sci.* 266 (1992) 416-423.
- [10] J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Kobayashi, *Ultramicroscopy* 111 (2011) 1233-1238.
- [11] J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Kobayashi, *Microscopy and Microanalysis*, in press (2020).
- [12] B. Gault, M.P. Moody, J.M. Cairney, S.P. Ringer, *Atom Probe Microscopy*, Springer, New York, 2012, pp. 25.
- [13] T. T. Tsong, G. Kellogg, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 1343-1353.
- [14] B. Gault, F.Danoix, K.Hoummada, D.Mangelinck, H.Leitner, Impact of directional walk on atom probe microanalysis, *Ultramicroscopy* 113 (2012) 182-191.
- [15] F. Vurpillot, A. Bostel, A. Menand, D. Blavette, *Eur. Phys. J. AP* 6 (1999) 217.
- [16] F. Vurpillot, A. Bostel, D. Blavette, *Ultramicroscopy* 89 (2001) 137.
- [17] T.T. Tsong, *Surf. Sci.* 70 (1978) 211.
- [18] 西川治、応用物理 52 (1983) 36.
- [19] D.G. Brandon, *Surf. Sci.* 5 (1966) 137.
- [20] A.K. Niessen, F.R. de Boer, R. Boom, P.F. de Chatel, W.C.M. Mattens, A.R. Miedems, *CALPHAD* 7 (1983) 51.
- [21] T.B. Massalski, H. Okamoto, L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams*, second ed., vol.2, ASM International, 1990.
- [22] B. Gault, M.P. Moody, J.M. Cairney, S.P. Ringer, *Atom Probe Microscopy*, Springer, New York, 2012, appendices.
- [23] Y. Kobayashi, J. Takahashi, K. Kawakami, *Ultramicroscopy* 111 (2011) 600-603.
- [24] T. T. Tsong, *Atom-Probe Field Ion Microscopy: Field ion emission, and, surfaces and interfaces at atomic resolution*, Cambridge University Press, Cambridge, 1990, p. 204.
- [25] F. Vurpillot, A. Bostel, E. Cadel, D. Blavette, *Ultramicroscopy* 84 (2000) 213.

第四章 TiC 析出物を均一分散させたフェライトモデル鋼の作製

4.1. 緒言

本研究では、ナノメートルサイズの微細な TiC 析出物による析出強化挙動とその粒子強化機構を理解するために、粒子 1 個あたりの転位に対する抵抗力のサイズ依存性を見積もる。これがわかれば、析出強化量の見積もりや効率良い析出強化のための析出状態（粒子サイズ・個数密度・分散状態）の予測にもつながり、析出強化を利用した鋼材製造に示唆を与えることができる。しかし、これまでは鉄鋼材料の変態に伴う転位強化量の分離が難しく、実験的に純粋な析出強化量は調べられなかった。また非常に微細な析出物のサイズおよび個数密度の定量測定も難しく、鋼中の合金炭化物による粒子サイズ変化による抵抗力の系統的变化は求められていなかった。そこで本研究では、鋼中に種々熱処理条件にて作製した TiC 析出鋼をアトムプローブを用いて直接観察を行い、微細なクラスタから数 nm までの TiC 粒子 1 個あたりの抵抗力の粒子サイズ依存性を系統的に求めることを目指した。

本章では、アトムプローブを用いた析出物のサイズおよび個数密度の定量測定を前提に、鋼材のマクロな特性との対応づけを可能にするため、TiC を均一微細分散させることができ、また純粋な析出強化量を求めることができるモデル鋼材作製を目的とする。微細析出物を均一に高密度分散させるためには、まず Ti および C の過飽和固溶体を作製し、その後 TiC が析出可能な温度のうち比較的低温で等温時効を施し時効時間を変えることで、種々の析出状態（析出物サイズおよび個数密度）を有する鋼材を作製する。また、機械試験により未析出の状態との強度差を調べることで、純粋な析出強化量を見積もる。これに適した鋼成分および時効熱処理条件を詳細に検討する。

4.2. 合金系の検討

4.2.1. マルテンサイト鋼

最初に、C および Ti を添加した鋼材（化学成分：Fe-0.049C-1Mn-0.2 mass%Ti）を 1250 °C で 1 h 保持したのち水冷することで溶体化処理を行い、その後の熱処理により微細な TiC 析出物生成を試みた。この熱処理の場合、水冷後の試料は固溶 Ti, C を過飽和に含むマルテンサイト鋼であり、その後の熱処理により焼戻される。図 4-1 に、各熱処理温度にて 1 h 保持後水冷した試料のビッカース硬さを示す。熱処理温度の上昇に伴い、硬さが大きく低下した。これは、初期材の焼き入れマルテンサイト鋼では多量の転位等の欠陥を含んでおり、その後の熱処理により回復に伴う強化量の低下が起きたためである。しかし、550 °C から 600 °C にかけては二次硬化による硬さの上昇が見られる。温度により回復の程度が異なるため、本実験で目的とした無析出の状態に対する純粋な析出強化量の見積もりが難しかった。

TiC が析出しない成分系、例えば Ti 無添加材や C 無添加材を比較鋼とし、差分を TiC 析出物の効果として見積もる方法もある。しかし、溶質固溶原子や TiC 析出物による回復抑制の効果があるため[1, 2]、その場合、回復の程度が Ti 添加有無で異なってしまうため、純粋な析出強化量を見積もることは難しい。やはり変態を伴う系では、析出させるための熱処理の際に転位強化量の変化が生じてしまうため、純粋な析出強化量を見積もることが難しかった。そこで、転位が極力少ない鋼材を以下検討する。

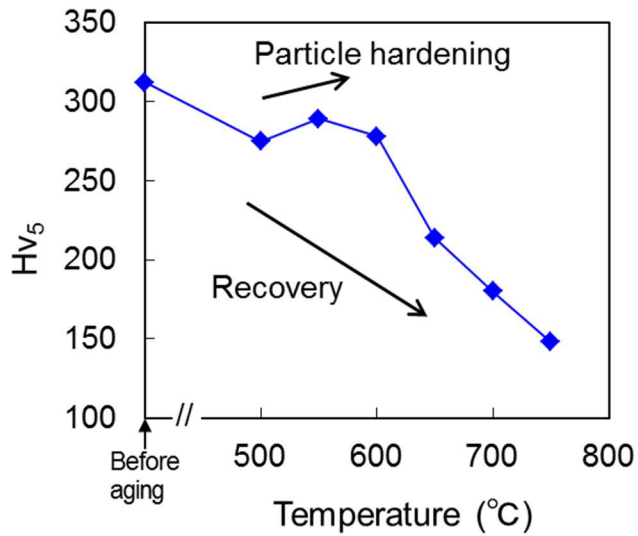


図 4-1. Fe-0.049C-1Mn-0.2Ti (mass%)鋼の 1250 °C 1 h 溶体化熱処理後、各温度で 1 h 熱処理後のビッカース硬さ

4.2.2. Al 添加フェライト単相鋼

そこで本研究においては、組織強化との完全な分離を狙い、熱処理中全ての温度域でフェライト相を保ち相変態を起こさないことで転位の導入を抑えた 3 mass%Al 添加鋼に着目した。図 4-2 に、Fe-Al 系 2 元系状態図を示す[3]。Fe に添加したときに状態図が γ ループ型を示す Al を 3 mass%以上添加すると、室温から高温までオーステナイトが生成せず、フェライト単相であることがわかる。通常は合金炭化物の溶体化熱処理はオーステナイト相で行われるが、このようにフェライト単相の場合はフェライト相において行うことになる。フェライト相ではオーステナイト相よりも合金炭化物の溶解度積が小さいため[4]、炭化物の十分な溶体化処理には注意が必要である。

表 4-1 に示す成分の鋼材を真空溶解により作製した。C-Ti 鋼は Ti 添加量を 0.1 mass%とし、原子量比でおおよそ 1:1 となるような C 添加量とした。これに対して C または Ti を無添加とした比較鋼 (Ti 鋼および C 鋼) を作製した。試料を熱間圧延後、11 mm ϕ \times 95 mmL の丸棒に切り出し、アルゴン雰囲気下の電気炉にて 1300 °C 10 min の熱処理後、水冷により溶体化処理を行った。

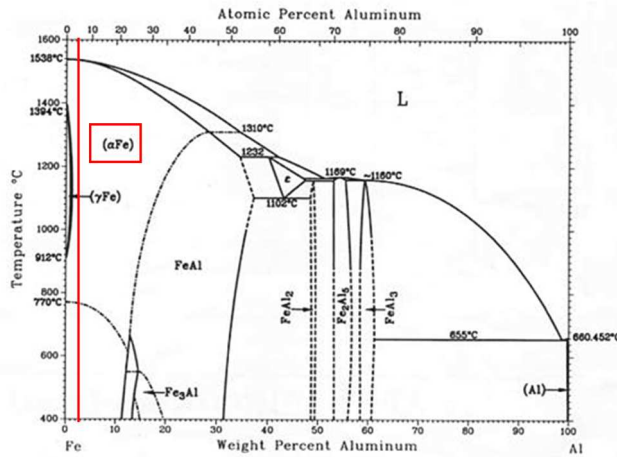


図 4-2. Fe-Al 二元系合金状態図 [3]

表 4-1. 3%Al 添加モデル鋼の化学成分 (mass%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	sol. Al	Ti	N
Ti	0.001	0.002	0.2	<0.002	<0.0003	3.0	0.1	0.0007
C	0.03	0.009	0.2	<0.002	0.0003	3.1	<0.002	0.0008
C-Ti	0.03	0.002	0.2	<0.002	<0.0003	3.0	0.1	0.0008

事前実験としてフォーマスタ試験により、いずれの鋼材も室温から 1300 °C 溶体化温度に至るまで相変態が生じないことを確認した。図 4-3 には、溶体化熱処理後の各試料の光学顕微鏡写真を示す。溶体化熱処理後の試料はいずれもフェライト単相であり、粒径は約 1 mm と粗大であった。抽出残渣測定によると、溶体化熱処理後の試料においては、添加 Ti 濃度が 0.1 mass% に対して、析出 Ti 量は 0.01% 未満であり、目的の Ti および C の過飽和固溶体フェライトとなっていると考えられた。図 4-4 に、ThermoCalc (Database: TCFE8) で C-Ti 鋼についての平衡相分率の計算結果を示す。1300 °C ではほとんどの Ti および C が固溶状態であるのに対し、600 °C 付近ではほとんどが Ti(C, N) として析出する。低温での熱処理により過飽和度を高めて、微細な析出物を生成させることが期待できる。

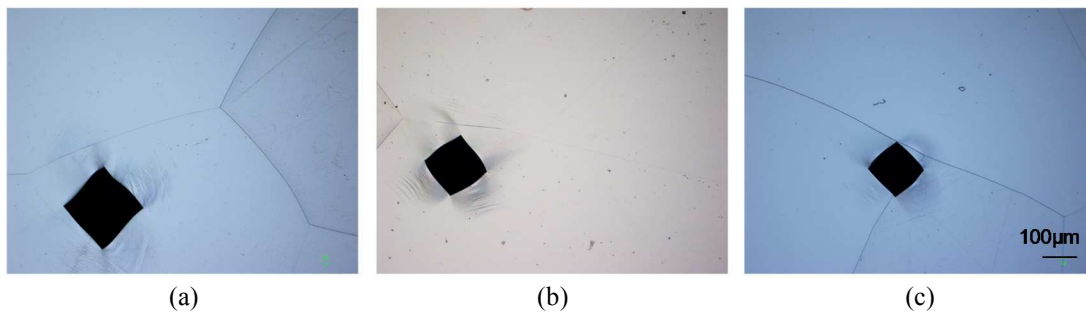


図 4-3. 溶体化処理後の各試料の光学顕微鏡写真 (a) Ti 鋼、(b) C-Ti 鋼、(c) C 鋼

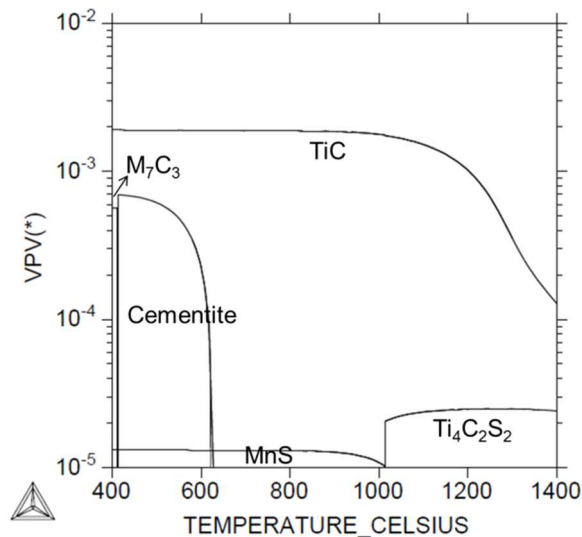


図 4-4. ThermoCalc 計算による C-Ti 鋼の平衡相分率の温度変化

本鋼は、1300 °Cの溶体化熱処理時にフェライト相であるため拡散が大きく、オーステナイト相で溶体化熱処理する通常の鋼材よりも脱炭しやすい。脱炭層ではCの濃度低下のため、その後の熱処理によるTiC析出量が低下する恐れがある。そこで溶体化熱処理材の丸棒の断面硬さ測定から、脱炭層の領域を見積もった。図 4-5 に、C-Ti 鋼の試料複数個について溶体化熱処理後の丸棒断面にビッカース硬さ試験を行った結果を示す。試験荷重は 200 gf とした。溶体化処理材では Ti および C が固溶していると考えられる。文献値からは 0.1 mass% の Ti の固溶強化量は 10 MPa 以下と小さいが、C は鋼の代表的な固溶強化元素であり大きな固溶強化が発現する。したがって脱炭層があれば、硬さの低下により認識できる。図 4-5 に見られるように、丸棒の周囲（表層）から 2 mm の領域に渡って、丸棒中心部に比べ硬さの低下が見られ、この領域が脱炭層に対応すると考えられる。本実験においては丸棒試料の脱炭していない中心部を用いて、析出強化量の測定および析出物の観察等を行うこととした。

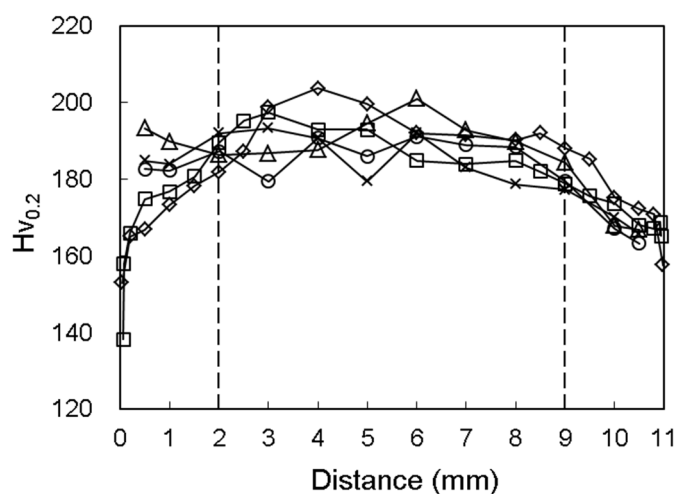


図 4-5. C-Ti 鋼の溶体化熱処理材の丸棒（直径 11 mm φ）断面のビッカース硬さ

次の事前実験として、均一微細な TiC 析出物の生成に適した時効熱処理温度を選定するために、溶体化熱処理した試験片を用い熱処理温度を変化させたときのビッカース硬さ変化を調べた。熱処理温度を 540 °C、560 °C、580 °C、600 °C、650 °C とし各 1 h 保持後、水冷した。また、これらと別に、Ti は析出させずに C のみ Fe₃C (セメンタイト) として粗大に析出させることを目的として、200 °C において 1 h の熱処理を施した試料も作製した。図 4-6 に、これらの時効熱処理材および未時効材 (1300 °C 溶体化後水冷まま) のビッカース硬さ試験の結果を示す。測定位置は脱炭層を避けるため丸棒試料の中心 5mm φ 以内の領域とし、測定荷重 5 kgf として 3 点測定した平均値とした。Ti のみ含む比較鋼は、未時効材および各温度での熱処理材のいずれにおいても硬さ変化はなかった。このことから、作製した高 Al モデル鋼においては熱処理中の組織回復に伴う強度低下はないことがわかる。

硬さ変化の見られなかった Ti 鋼に対して、C-Ti 鋼および C 鋼では 1300 °C 溶体化処理水冷後、未時効材において、非常に大きな硬さ上昇が認められた。この原因は C による固溶強化と考えられた。しかし、C-Ti 鋼および C 鋼は C の含有量がほぼ同じであるが、C-Ti 鋼に対する固溶強化量は C 鋼では約 130 Hv であり、C-Ti 鋼の約 80 Hv よりかなり大きかった。当初は、C-Ti 鋼で固溶強化量自体が何らかの理由で低下したと考えたが、その後の実験により、C 鋼では C 原子のクラスタリングが生じており固溶状態よりも硬さが上昇したことがわかった。一方、C-Ti 鋼では C 原子のクラスタリングは生じておらず、未時効材では固溶強化として作用していると考えられる。固溶 Ti の存在によって C のクラスタリングが生じにくくなったものと考えられる[5]。

これらを 200 °C で 1 h 時効すると硬さが低下した。200 °C では置換型原子の Ti 原子は拡散できないため TiC 析出物は生成しない。しかし、侵入型原子の C 原子は拡散できるため、本合金系では準安定相のセメンタイトが析出したと考えられる。このセメンタイトの析出により C の固溶濃度が低下し、固溶強化量が低下したと考えられる。しかし、540 °C で熱処理したときに更に低下したため、200 °C 1 h の時効処理ではセメンタイト生成が不十分で、ある程度の固溶強化量が残存、もしくは微細なセメンタイト等による析出強化が発現していると考えられる。

C-Ti 鋼においては、560 °C から 580 °C にかけて大きく硬さが上昇した。本試料において最も硬さが小さい 540 °C 時効材から比べると 100 Hv もの上昇であり、これほどの大きな強化が得られたことは TiC の均一微細析出が達成されているものと推測される。実際にアトムプローブ観察により微細な TiC 析出物が生成していることを確認した。一方、C 鋼においては硬度変動が認められるが C-Ti 鋼に比べると小さく、セメンタイト生成や固溶 C 濃度の変化に起因するものと推測する。

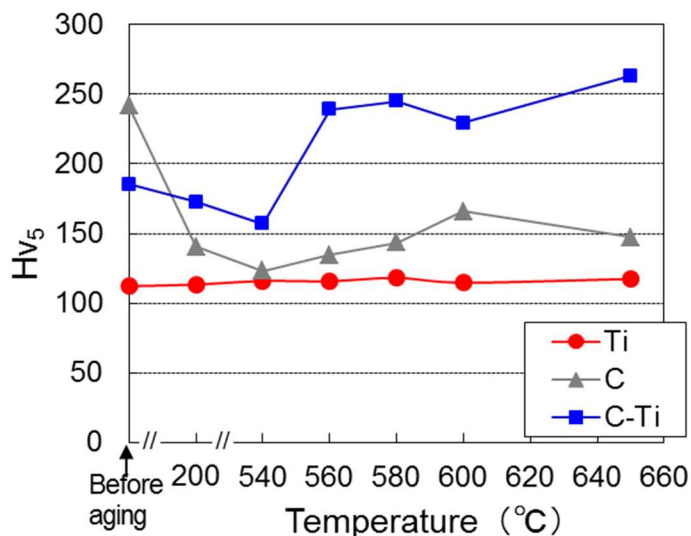


図 4-6. 時効熱処理 (1 h) によるビッカース硬さ変化

4.3. Al 添加フェライト単相鋼の等温時効熱処理材の作製

4.3.1. 等温時効による降伏強度変化

時効熱処理により大きな析出強化量が得られることが期待された C-Ti 鋼を用いて、熱処理時間を変化させた等温時効熱処理を行い、系統的に析出物サイズを変化させることを狙った。

11 mmφ の丸棒を用い、1300 °Cにおいて 10 min の熱処理後水冷により溶体化処理を行った。次に、事前実験において大きな硬さ上昇が確認された 580 °Cにおいて 0.25–512 h の時効処理を行った。また、C による固溶強化量を見積もるため、強度に寄与しない粗大なセメンタイトの析出を狙い、溶体化処理後 400 °Cにおいて 24 h 保持後、200 °Cで 4 h の熱処理後炉冷した試料 (以降、低温時効材) も作製した。図 4-7 に ThermoCalc (TCFE8 database) を用いて計算した、溶体化温度 1300 °Cおよび時効熱処理温度 580 °Cにおける熱平衡状態での相分率を示す。溶体化温度ではほとんどの Ti および C はフェライトに固溶し、少量の Ti(C, N)が生成する。時効熱処理温度においては、ほとんどの Ti および C は Ti(C, N)を形成する。しかしながら、ほとんどすべての N は溶体化温度で Ti(C, N)に取り込まれているため、その後の等温時効熱処理での TiC 析出挙動には N の影響はないものと考えられる。

脱炭層を取り除くため、等温時効熱処理した丸棒試料中心部から A2 号引張試験片 (平行部の直径 6 mm) を取り出し、引張試験を行った。この試験片の平行部に脱炭層は含まれない。ここで、降伏強度は 0.2%耐力として見積もった。図 4-8 に、580 °C等温時効時間による 0.2%耐力の変化を示す。等温時効により、降伏強度が大きく変化し、亜時効領域 (0–4 h)、ピーク時効領域 (8–32 h)、過時効領域 (64–512 h) を示している。この結果は、目的とする析出強化鋼を作製できていることを示す。

溶体化処理後の未時効材は 0.25 h 時効材よりも降伏強度が高いことから、固溶 C による固溶強化が上乘せされていると考えられる。実際に粗大なセメンタイトの析出を狙った低温時効材では、降伏強度が 100 MPa 近く低下し、未時効材には固溶強化が寄与していたことが確認された。同様に、亜時効領域側の 0.25–2 h 時効材においても TiC 析出量が少なく固溶 C が多く残留するため、固溶強化分が降伏強度に上乘せされていることになる。これら各試料の析出強化量は、それぞれの試料の 0.2%耐力からセメンタイトを析出させ固溶強化を除いた試料の 0.2%耐力を差し引き、さらに亜時効領域においては C の固溶

強化量を差し引くことで見積もることとする。

なお、本鋼材はフェライト域の 1300 °C で溶体化後相変態を伴わないため、1300°C 溶体化時の結晶粒径を引き継いでおり、図 4-3 で見られたようにミリメートルサイズの粗大結晶粒となっていた。降伏後はある程度の伸びを示した後、粗大結晶粒に起因するへき開割れと考えられる破断を示すため、残念ながら析出状態を反映する引張強度や伸び等の有意なデータは得られなかった。

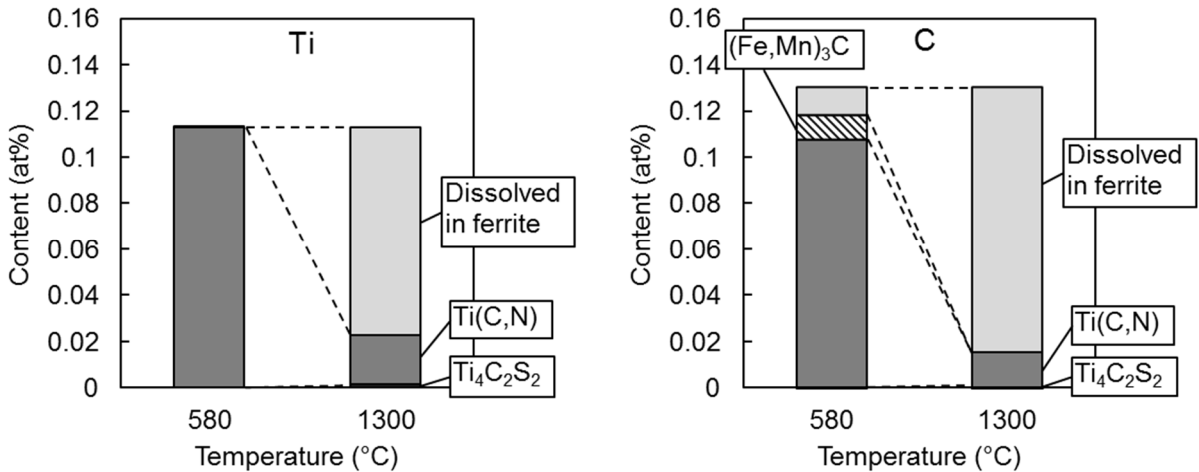


図 4-7. C-Ti 鋼の 580 °C および 1300 °C における平衡相分率 [6]

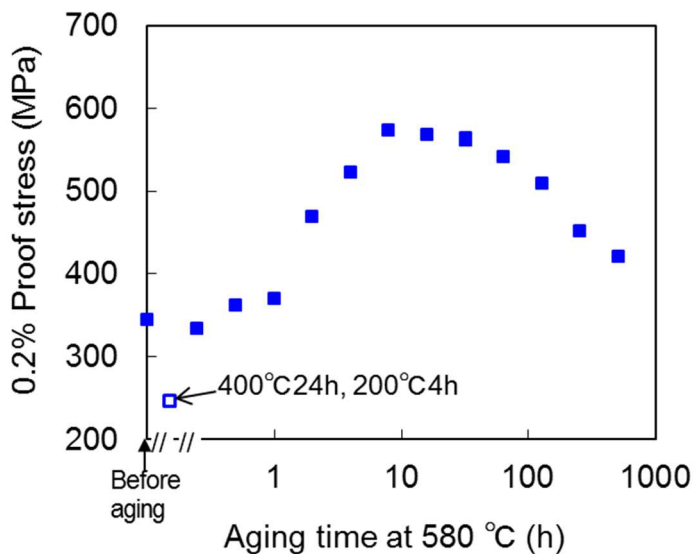


図 4-8. 580 °C 等温時効熱処理時間による 0.2%耐力変化 [7]

4.3.2. TiC 析出状態観察

図 4-9 に、未時効材、ピーク時効領域の 580 °C 8 h 時効材、および過時効領域の 128 h 時効材の TEM 観察結果を示す。相変態を経していないため、転位密度は非常に低いことがわかる。(a)の未時効材においては微細析出物は全く観察されないのに対し、(b)の 8 h 時効材には整合析出物によるひずみと考えられ

る微細なコントラストが視野全体に渡り高密度に観察される。(c)の 128 h 時効材にも同様のコントラストは観察されたが、8 h 時効材よりも密度が低下しているように見られる。(d)の拡大した写真に示されるように、Fe 母相の{100}に沿って板状に析出した長さ 10 nm 弱の TiC 析出物の実体が観察される。

アトムプローブ観察におけるイオンの同定は次のように行った。得られたマスペクトルにおいて、6, 6.5, 12, 13 Da を C 単原子イオン、18, 18.5, 36 Da を C₃ 分子イオン、15.3, 15.7, 16, 16.3, 16.7, 23, 23.5, 24, 24.5, 25 Da を Ti イオンと同定した。Ti イオンと同定した 24 および 25 Da のピークは C₂ イオンとのオーバーラップがあるが、Ti の同位体比率からは C₂ よりも Ti のほうが多数であった。24 Da 付近のピークを用いて Ti と C の Peak deconvolution [8] を行うことにより、より正確に析出物組成を調べることができるが、それについては第七章で述べる。本章での TiC 析出物サイズおよび個数密度決定への Peak deconvolution の有無による変化はほとんどない。図 4-10 に、等温時効熱処理材の広角 3DAP 観察で得られた原子マップを示す。ここでは、わかりやすくするために Ti 原子のみを表示させている。未時効材では Ti および C は完全に固溶状態である。時効材では Ti 原子の集まっている部分を TiC 析出物と認識することができる。C の分布は Ti と同様であり、析出物は Ti と C から構成されていた。0.5 h 時効材では不定形の TiC クラスタまたは微細析出物が見え始め、2 h 以降は明確に{100}に沿って3つのバリエーションに板状の TiC 析出物が見られる。これらの TiC クラスタおよび析出物は高密度にほぼ均一に分散していることがわかる。TiC 析出物のサイズは時効時間とともに増大し、また特に過時効領域 (64–512 h) においてはサイズ分布が広がっているように見える。また、Ti の固溶濃度は特に亜時効領域 (0–4 h) の間に急激に減少しているように見られる。

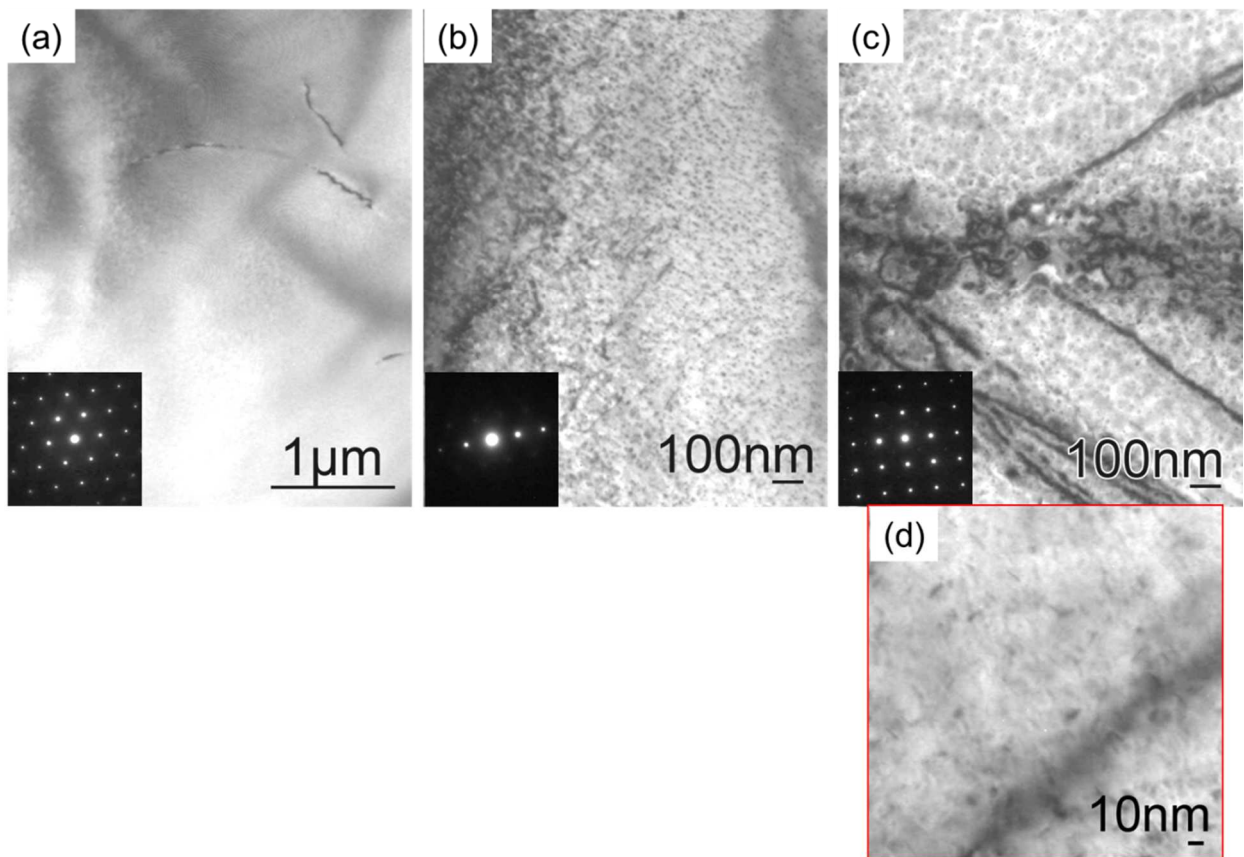


図 4-9. (a) 未時効材、(b) 580 °C、8 h 時効材、(c, d) 580 °C、128 h 時効材の TEM 明視野像

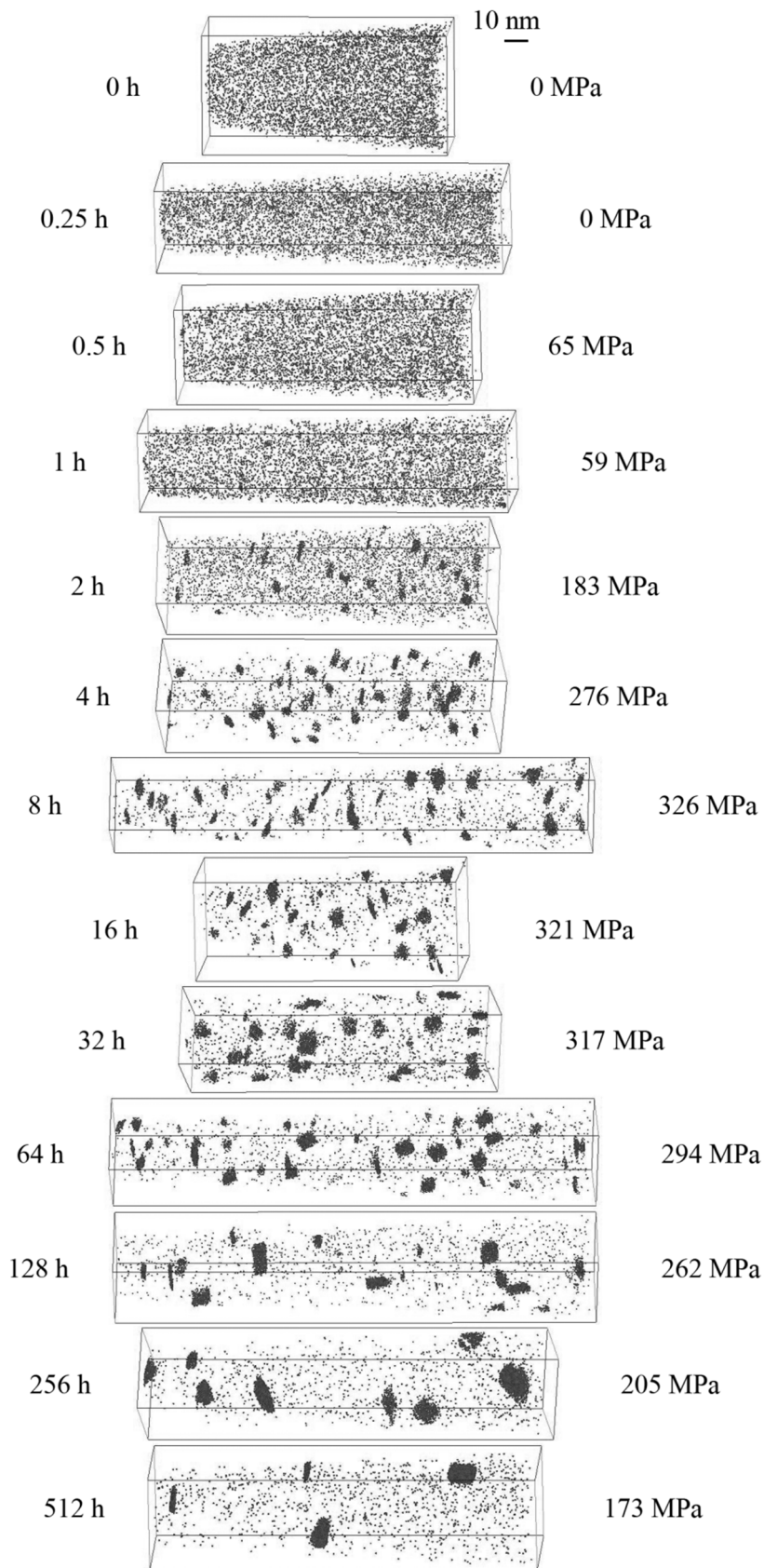


図 4-10. 580 °C等温時効熱処理材の Ti 原子マップ（左側の数値は 580 °C時効時間、右側の数値は析出強化量を示す） [7]

アトムプローブ測定より得られた原子マップを元に、析出物の粒子解析を行い、各試料における TiC 析出物サイズおよび個数密度を測定した。析出粒子解析には Maximum separation method [9] を用い、溶質原子には C, Ti を選択し、Kolli らの方法[10]を基に、パラメータ D_{max} および N_{min} を 1.0 nm および 10 原子として行った。第三章で述べたフェライトの特定結晶方位において固溶 C 原子が見かけ上濃度が高くなる C 濃淡アーティファクトのため、粒子解析により C 原子のみからなるクラスタが C 濃化領域で判定されることがあるが、これらは Ti 原子マップにおいて析出物と認識されないため除外した。TiC 析出物のサイズは、まず検出物構成原子数を広角 3DAP のイオン検出効率 (0.35 と仮定) で除することで実際の構成原子数 (Ti+C、Ti と C は区別しない) を見積もり、NaCl 構造の TiC の格子定数 [11] を用いて、球形状を仮定したときの直径 (球換算直径) として表した。粒子個数密度は、測定視野内の TiC 粒子個数 (N_p) を測定体積 (V) で除することで求めた。ここで測定体積は、検出原子数と母相 Fe の原子密度、イオン検出効率から求めた。各試料について 3 視野以上ずつを観察し、析出物粒子の球換算直径、個数密度はその平均値とした。また、アトムプローブで測定された視野の中から、析出物に寄与した Ti を差し引くことで、Ti の固溶濃度を測定した。Ti の添加量と固溶濃度の差分は析出物の体積分率に対応すると考える。

図 4-11 に、TiC 析出物粒子の(a)平均直径、(b)個数密度、(c) Ti の固溶濃度の 580 °C 等温時効時間による変化を示す。平均粒子直径におけるエラーバーは、実際に観察された個々の粒子サイズの分布における標準偏差を示している。個数密度におけるエラーバーは、 $\frac{\sqrt{N_p}}{V}$ で表される標準偏差を示した[12]。アトムプローブ測定における固溶濃度の標準偏差は、第七章付録に示す式(7.7)で示される[13]。図 4-11 においては、標準偏差で表される誤差は各プロット点の大きさよりも小さい。色付けした領域は析出強化量におけるピーク時効領域 (第五章で示す) を表す。時効時間とともに TiC 粒子直径が大きくなるが、ピーク時効領域付近にサイズの増大が停滞する領域が見られた。580 °C でのピーク時効領域の TiC 析出物サイズは粒子直径換算値で 2-3 nm であった。個数密度は亜時効領域では上昇し、ピーク時効で若干減少、過時効領域で減少する傾向を示した。また、Ti の固溶濃度は亜時効領域で急激に減少した。これらの析出状態の変化は、その特徴から、古典的核生成理論の均一核生成の析出挙動に対応しているものと考えられた。析出状態の観察結果より、目的とするモデル鋼材を作製できたことが示された。

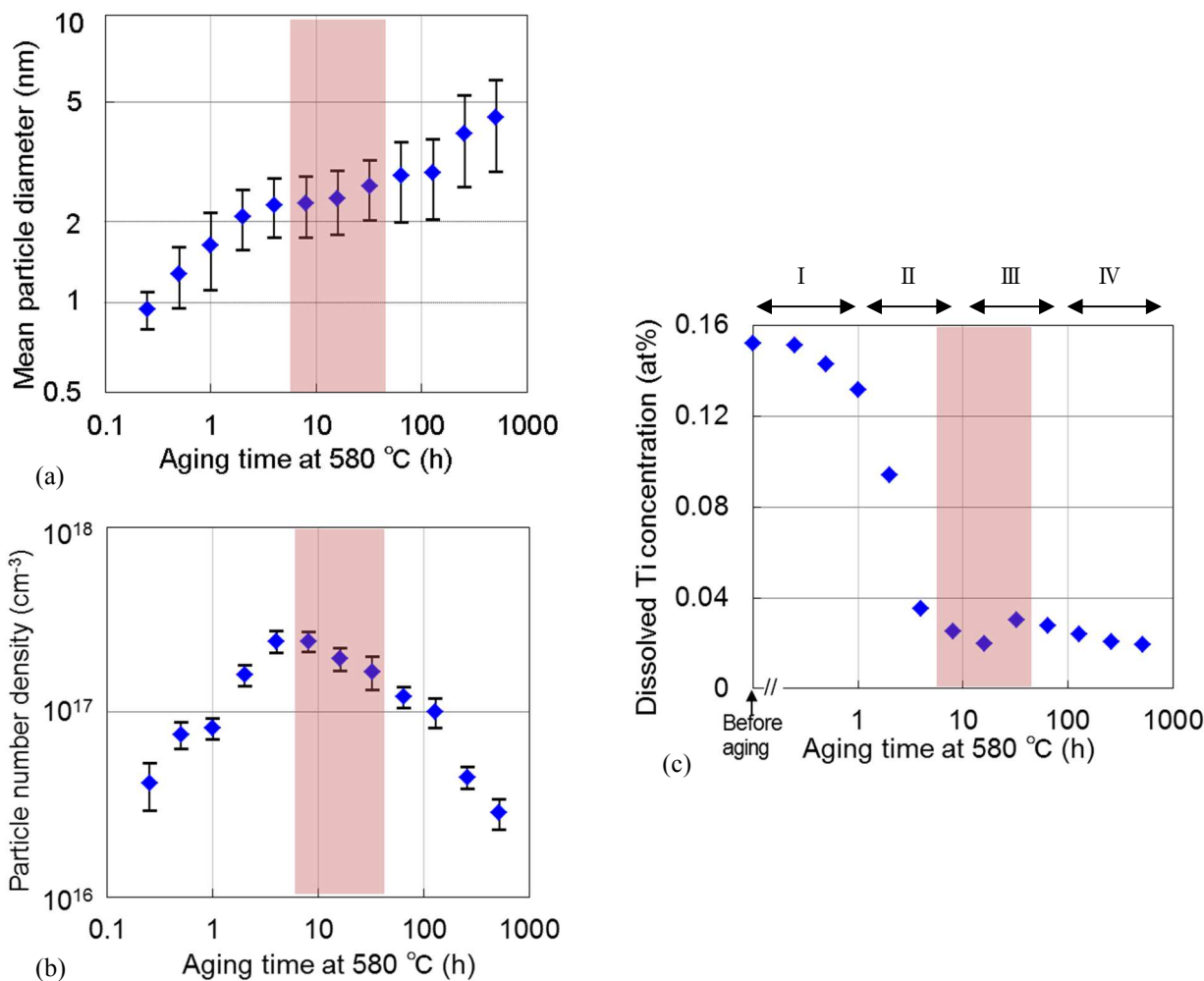


図 4-11. 580 °C等温時効材の析出状態変化 (a) TiC 粒子球換算直径、(b) TiC 粒子個数密度、(c) Ti 固溶濃度 [7]

4.3.3. 等温時効による TiC 析出状態の変化 [14]

古典的核生成理論によると、特徴的な析出挙動変化を示す第 I 領域から第 IV 領域に分離でき、第 I 領域は個数密度が増加するものの平均粒径はほとんど変化しない核生成領域、第 II 領域は平均粒径が時効時間の 1/2 乗に比例して増加する一方で、析出物の個数密度は最初増加し途中から一定となる拡大成長領域、第 III 領域は平均粒径と個数密度が変化しない停滞領域、第 IV 領域は個数密度が減少し平均粒径が時効時間の 1/3 乗に比例して大きくなる粗大化成長領域（オストワルド成長領域）として現れる[15]。核生成および拡大成長における駆動力は溶質原子の過飽和度であり、臨界核サイズ以上の析出物は全て成長する。一方、粗大化成長は析出物/母相の界面エネルギーが駆動力となり、周囲の溶質固溶原子はほぼ平衡濃度まで枯渇した状況で大きな析出物が成長し小さな析出物が消滅する。停滞領域は、析出物同士の拡散場が重なるが、析出物の消滅までには至らないため析出物の個数密度と平均粒径はほとんど変化しない領域となる。

図 4-11 の TiC 析出物の等温時効熱処理における析出挙動にも古典的核生成理論にほぼ対応する 4 領域が現れていることがわかる。まず、図 4-11(a) の析出物の平均粒子サイズの等温時効による変化を見ると、前述の通り途中に停滞する領域が見られることからこれを第 III 領域（停滞領域）とし、その前側を第 II

領域、後ろ側を第IV領域と捉えることができる。第II領域では時効時間に対する平均粒子サイズの変化の傾きは1/2乗よりもやや小さいようである。第IV領域では128 h以降では時効時間の1/3乗に比例して平均粒子サイズが増加している。図4-11(c)の固溶Ti濃度を見ると、(a)の析出物の平均粒子直径変化から第II領域と判断した時間において急激に低下している。これは析出物の体積分率がこの領域において上昇していることと対応し、析出物が周囲の固溶Tiを取り込み拡大成長している特徴的变化と考えられる。一方で図4-11(b)の同じ時間では、第II領域の個数密度の変化とは異なり、析出粒子の個数密度が増加し続けている。このことは、本実験においては第II領域でも核生成が継続していることを意味する。核生成と拡大成長が共に生じていることを示す。実際に本実験結果における第II領域では傾きが1/2乗よりも小さくなっており、同時に生じていることが裏付けられる。本実験で用いた鋼材では、第六章で示す観察結果より、時効熱処理開始直後にセメンタイトが生成し、TiCの析出に伴ってセメンタイトが溶解していく変化が見られた。本実験ではセメンタイトがTiCに先駆けて析出することで、セメンタイト析出により固溶C濃度が低下し析出の駆動力を下げたことが、TiCの核生成に影響したと推測される。この点については第六章で詳細に議論する。

4.4. 結言

本章では、TiC粒子サイズを系統的に変化させ、純粋な析出強化量を調べることができるモデル鋼の検討を行い、以下の結果が得られた。

- (1) Alを高濃度に添加し熱処理中フェライト単相とすることで、時効熱処理によりTiCが均一微細析出し、かつ時効熱処理中の回復による軟化がない、純粋な析出強化量見積りに適した独自のモデル鋼の作製に成功した。
- (2) 本モデル鋼を用い、転位のほとんどないTi、Cの過飽和固溶したフェライトを初期材として、580℃等温時効熱処理によりTiC析出物を均一核生成させ、時効時間によりTiC析出物の平均粒子直径を約1-5 nmの間で変化させ、亜時効から過時効に渡る領域の試料を作製した。
- (3) フェライト中のTiC析出物の時効析出挙動は、古典的核生成理論の均一核生成におおよそ対応していた。

参考文献

- [1] K.A. El-Fawakhry, M.L. Mishreky, M.M. Eissa, *Scand. J. Metall.* 19 (1990) 33-38.
- [2] C.E.I.C. Öhlund, J. Weidow, M. Thuvander, S.E. Offerman, *Effect of Ti on Evolution of Microstructure and Hardness of Martensitic Fe-C-Mn Steel during Tempering*, *ISIJ Int.* 54 (2014) 2890-2899.
- [3] *Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition*, ASM International, 2, (1990)148
- [4] K.A. Taylor, *Solubility products for titanium-, vanadium-, and niobium-carbide in ferrite*, *Scripta Metall. Mater.* 32 (1995) 7-12.
- [5] Y. Kobayashi, J. Takahashi and K. Kawakami, *CAMP-ISIJ* 28 (2015) 307.
- [6] Y. Kobayashi, J. Takahashi, K. Kawakami, *Acta Mater.* 176 (2019) 145-154.
- [7] Y. Kobayashi, J. Takahashi, K. Kawakami, *Scripta Mater.* 67 (2012) 854-857.
- [8] M. K. Miller, *Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2000.
- [9] D. Vaumousse, A. Cerezo, P. J. Warren, *Ultramicroscopy* 95 (2003) 215-221.
- [10] R.P. Kolli, D.N. Seidman, *Microsc. Microanal.* 13 (2007) 272-284.

- [11] 韋富高、津崎兼彰、ふえらむ 12 (2007) 766-770.
- [12] A. Cerezo, L. Davin, Surf. Interface Anal. 39 (2007) 184-188.
- [13] M. K. Miller, A. Cerezo, M.G. Hetherington, G.D.W. Smith, Atom Probe Field Ion Microscopy, Oxford University Press, Oxford, 1996.
- [14] 小林由起子、高橋淳、川上和人、新日鉄住金技報 第 408 号 (2017) 21-25.
- [15] 岡本力、末広正芳、鉄と鋼 84 (1998) 650-657.

第五章 フェライト鋼中の TiC 粒子抵抗力の粒子サイズ依存性

5.1. 緒言

第四章では、純粋な析出強化量を調べることができるモデル鋼の検討を行い、等温時効熱処理により TiC 析出物が均一微細に析出し、時効時間によりサイズを系統的に変化させつつ回復による軟化がないモデル鋼の作製に成功した。これを用いて、ナノメートルサイズの微細な TiC 析出物による析出強化挙動および粒子強化機構を理解するために、粒子 1 個あたりの転位に対する抵抗力のサイズ依存性を見積もる。これがわかれば、効率良い析出強化のための析出状態（粒子サイズ・個数密度・分散状態）の予測にもつながり、析出強化を利用した鋼材製造に示唆を与えることができる。

本章の目的は、前章の 580 °C 等温時効熱処理材を用いて純粋な析出強化量を求め、アトムプローブ観察により見積もられた析出物サイズおよび個数密度から、TiC 粒子 1 個あたりの転位に対する抵抗力の粒子サイズ依存性を求めることである。この結果より、TiC 析出物による粒子強化機構を考察する。さらにこれを利用し、析出状態の観察から析出強化量の見積もりを行う。

5.2. 粒子ピンニングモデル [1,2]

最初に、古典的な粒子ピンニングモデルについて述べる。このモデルは、カッティング機構からオロワン機構に至るまでを記述するものである。図 5-1 に、粒子による転位ピンニングモデルの模式図を示す。粒子が転位の運動に対して及ぼす抵抗力を F とし、転位が角度 ϕ まで張り出したときの、転位の線張力 T との釣り合いを考える。

$$F = 2T \cos \frac{\phi}{2} \quad (5.1)$$

転位が張り出して張り出し角 ϕ が小さくなると、抵抗力 F に打ち勝って転位が前進する。このときの最大の抵抗力を F_c 、張り出した角度を ϕ_c とすると、

$$F_c = 2T \cos \frac{\phi_c}{2} \quad (5.2)$$

である。このときの ϕ_c を離脱角と呼ぶ。 l は粒子間距離である。ここでバーガースベクトルを b とすると、応力 τ により転位に垂直にかかる力 τb と転位の曲率半径 ρ の釣り合いの式 $\rho = \frac{T}{\tau b}$ と、図 4-1 の幾

何学的関係から $\cos \frac{\phi_c}{2} = \frac{l}{2\rho}$ であることを利用し、臨界せん断応力は、

$$\tau_c = \frac{2T}{lb} \cos \frac{\phi_c}{2} = \frac{F_c}{lb} \quad (5.3)$$

となる。つまり、粒子の抵抗力に比例し、粒子間距離の逆数に比例する。

すなわち、 ϕ_c を超えると転位の線張力が勝り、転位が運動する。 ϕ_c が 180° に近いほど粒子が転位に与える抵抗力は小さく、0° に近いほど大きい。180° $\geq \phi_c > 0^\circ$ のときは転位が粒子をせん断して進むカッティング機構であり、また $\phi_c = 0^\circ$ のときがオロワンのバイパス機構を意味する。 $T \approx \frac{Gb^2}{2}$ の近似を利用すると、

$$\tau_c = \frac{Gb}{l} \cos \frac{\phi_c}{2} \quad (5.4)$$

となる。ここで、 G は剛性率である。

粒子の分布が不規則であれば、転位は粒子間距離の大きなところを優先的に通り抜けていく。したがって、転位が離脱する応力は上記よりも小さくなる。実際の粒子が正方配列ではなくランダムに分布していることを考慮し、Kocksは幾何学および確率論より[3]、またForemanとMakinは定量的な数値計算のシミュレーションにより[4]、ランダム分布した粒子の析出強化量の見積もりを行った。正方配列近似のときの平均粒子間距離を L とすれば、

$$\tau_c = \frac{Gb}{L} \left(\cos \frac{\phi_c}{2} \right)^2 \quad (5.5) \quad (\phi_c > 100^\circ \text{のとき、弱い粒子})$$

$$\tau_c = \frac{0.8Gb}{L} \cos \frac{\phi_c}{2} \quad (5.6) \quad (\phi_c \leq 100^\circ \text{のとき、強い粒子})$$

と近似される。粒子が非常に強く $\phi_c=0^\circ$ となるときがオロワン機構であり、

$$\tau_c = \frac{0.8Gb}{L} \quad (5.7)$$

と表される。この古典的なモデルではカッティング機構からオロワン機構に至るまで適用できるが、転位間の相互作用は考えていない。転位間の相互作用を考慮したオロワン機構を記述するAshby-Orowanモデル[5]が提案されているが、これはカッティング領域を扱えないため、本研究では上記の式(5.5)および(5.6)を用いる。

目的とする粒子抵抗力 F_c を求めるためには、実験から求めた析出強化量と粒子間距離を、式(5.5)および(5.6)の適する方へ代入し、離脱角 ϕ_c を求める。さらに式(5.2)に ϕ_c を代入し、当該粒子サイズにおける粒子1個あたりの抵抗力 F_c を求める[6]。ここでは剛性率として $G=81600$ (MPa) [7]、バーガースベクトル $b=0.25$ (nm)を用いた。

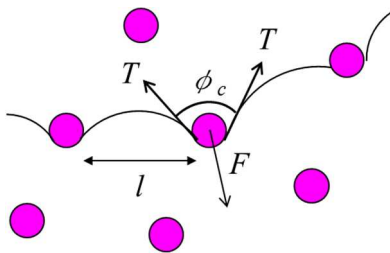


図 5-1. 粒子による転位のピンニングモデル模式図

5.3. 純粋な析出強化量の見積もり

4.3.1節で述べたように、溶体化熱処理材にはCによる大きな固溶強化が発現した。短時間の 580°C 等温時効試料においても固溶Cが残留している可能性があり、純粋な析出強化量を見積もるためにはCによる固溶強化量を差し引く必要がある。本実験では、各試料の原子プローブ観察によりCの固溶濃度を測定し、Cの固溶強化量がわかる未時効材(1300°C 溶体化後水冷材)と比較することで、各試料の固溶強化量を見積もった。原子プローブによる固溶Cの検出においては第三章で述べたように測定結晶方位依存が見られるため、常に測定結晶方位を200ポールおよび111ポールを含む方位で測定した。測定された濃度を相対値として比較した。

表 5-1 に、原子プローブ測定により見積もられた亜時効領域材の固溶C濃度変化、固溶強化量推定値、引張試験で調べた0.2%耐力(図 4-8 に対応) および見積もられた析出強化量を示す。時効時間が長くなるにつれて固溶C濃度が低下している。なお4 h時効以降は、図 4-11(c)に示す通り、固溶Ti濃度がかなり低下しておりTiC析出量が増加したため、Cによる固溶強化量はほとんどないと仮定した。低

温時効材においても若干の固溶濃度が検出されているが、これと 580 °C, 4 h 時効材以降において C による固溶強化量の違いはほとんどないと仮定した。

第四章の図 4-8 に示した未時効材と低温時効材の降伏強度の差は 98 MPa であり、これらの試料において TiC やセメントイトの高密度微細析出は起きていないため、この降伏強度差を固溶強化量として C 濃度 1 at%あたりの固溶強化量を計算した。ここで、固溶強化量はフリーデル限界では溶質原子の 1/2 乗に比例し、ラバッシュ限界では 2/3 乗に比例するとされる一方、各種実験値では溶質原子の 1 乗に比例すると報告がある[9, 10]。本実験においては、固溶濃度の 1 乗に比例すると仮定し固溶強化量の計算を行った。なお 1/2 乗に比例すると仮定し見積もった場合でも、最終的な TiC 粒子抵抗力見積もりの結果に大きな差は生じなかった。

低温時効材は TiC による析出強化量と C による固溶強化量が共ないと仮定し、各 580 °C 時効材の強度から低温時効材の強度と C による固溶強化量を差し引いて見積もった純粋な析出強化量を、表 5-1 と併せて図 5-2 にも示す。析出強化量におけるピーク時効領域をハッチングで示した。析出強化量は、ピーク時効領域 (8-32 h) において最大で 320 MPa もの非常に大きな値が得られており、高密度微細な TiC 析出物が分散していることに由来するものと考えられる。

ここで見積もった析出強化量は引張応力によるものである。引張応力 σ_c はせん断応力 τ_c にテーラー因子 M を掛け合わせたものである。

$$\sigma_c = M\tau_c \quad (5.8)$$

本研究ではテーラー因子として bcc 多結晶金属の場合の近似 $M \approx 2$ を用いた。実験で見積もった析出強化量を σ_c として、式(5.8)からせん断応力 τ_c を見積もった。

表 5-1. 580 °C 等温時効熱処理材の固溶 C 濃度のアトムプローブ測定値、C による固溶強化量推定値、引張試験で調べた 0.2% 耐力、および TiC による析出強化量の見積もり結果 [8]

Aging time at 580 °C (h)	0	0.25	0.5	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	400°C 24h
Dissolved concentration of C (at%)	0.1654	0.1694	0.0965	0.1172	0.0797									
Solid solution strengthening by C atoms (MPa)	98	100	50	64	38	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.2% Proof stress (MPa)	345	334	361	370	468	523	573	568	564	541	509	452	420	247
Particle strengthening (MPa)	0	0	65	59	183	276	326	321	317	294	262	205	173	0

-: nearly zero

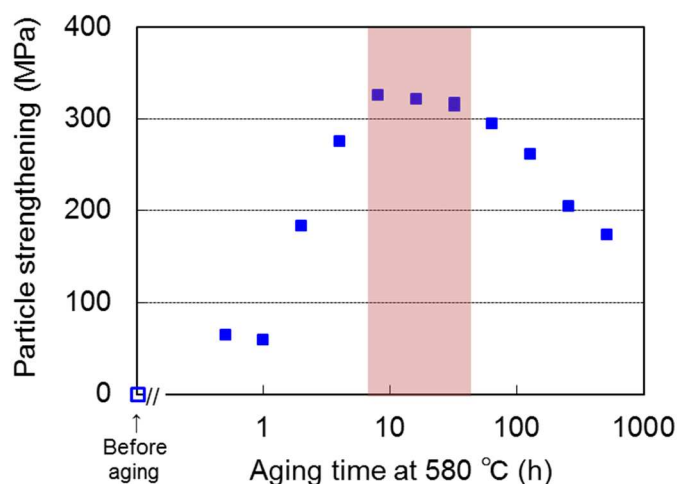


図 5-2. 580 °C 時効時間による析出強化量変化 [8]

5.4. 粒子間距離の見積もり、および板状補正

正方格子仮定における粒子の平均粒子間距離 L は、粒子の半径 r が粒子間距離よりも十分に小さい場合 ($r \ll L$) には、粒子半径および個数密度により以下の式で近似される[2]。

$$L \approx \frac{1}{\sqrt{2rD}} \quad (5.9)$$

ここで、 D は粒子の個数密度である。

第四章でアトムプローブ観察により調べた 580 °C 等温時効材の TiC 粒子直径と個数密度 (図 4-11(a) および(b)) から、各時効材における粒子間距離 L を見積もった結果を図 5-3 に示す。粒子間距離は亜時効領域 (0-4 h) で減少し、最小値をとった後、ピーク時効領域 (8-32 h) から過時効領域 (64-512 h) にかけて増大している。粒子間距離が最小値となる試料 (4h 時効材) がピーク時効領域と一致していないことから、この試料においてはまだ粒子の抵抗力 F が最大値に達しておらず、析出物はカッティングされ、オロワン機構 (バイパス機構) に至っていないと推測される。

アトムプローブ観察において、時効時間が 2 h 以降の試料では TiC 析出物は明確な板状の形状をしていたことから、粒子間距離における粒子形状の効果を考慮し、粒子間距離の補正を行った。図 5-4 にその補正方法を説明する。まず同体積の球状粒子と板状 (円板状) 粒子を想定し、板状粒子の直径と高さのアスペクト比を $a:c$ とし、板状粒子の析出する面およびすべり面が全ての方向に均等に存在すると仮定した。すると、すべり面と交わる粒子の平均高さが球状粒子の場合は $2r$ 、板状粒子の場合は $\pi a/4$ と求まり、本実験においては $a:c = 10:1$ と仮定するとおおよそ $3r$ となるので、板状粒子のは球状粒子の約 1.5 倍の高さを持つことになる。これに伴い、板状粒子のほうがすべり面と交わる頻度が約 1.5 倍高くなり、結果的に粒子間距離が約 0.8 倍に小さくなる効果があると考えた。

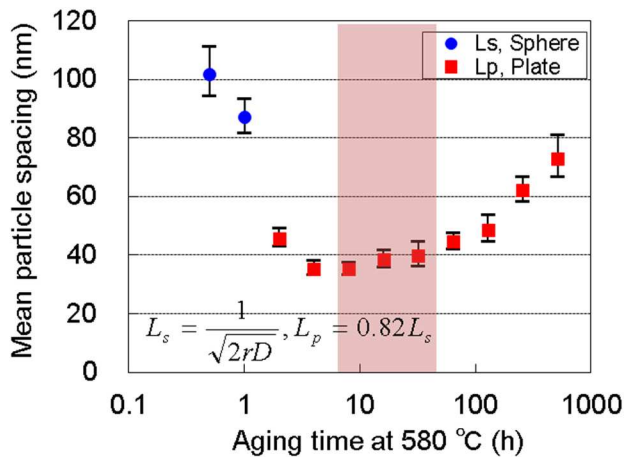


図 5-3. 580 °C 時効時間に対する平均粒子間距離変化 [8]


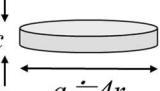
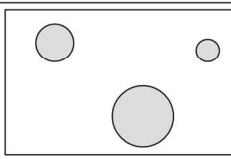
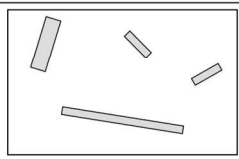
Particle shape *Same volume	Sphere r  r : radius		Plate c  $a : c = 10:1$
Particle height	$2r$	<	$\pi a/4 \doteq 3r$
Distribution of particle on a slip plane			
Number of particle intersecting to a slip plane	$\propto 2r$	<	$\propto 3r$
Interparticle spacing	$L_s \left[L_s = \frac{1}{\sqrt{2rD}} \right]$	>	$L_p = 0.82L_s$

図 5-4. 粒子間距離の粒子形状による補正

5.5. 粒子 1 個あたりの抵抗力の粒子サイズ依存性と粒子強化機構の考察

各時効材において見積もられた析出強化量、および粒子間距離を式(5.5)に代入し、求められた離脱角を図 5-5 に示す。離脱角は、粒子サイズが小さいところでは約 150° から約 120° へ小さくなっているが、それ以降は変化が見られない。この離脱角を式(5.2)に代入し、各粒子サイズにおける 1 個あたり抵抗力を求めた結果を図 5-6 に示す。TiC 粒子の抵抗力は粒子直径に対して 2-3 nm 付近まで直線的に増加し、その後 4 nm まではそれ以上上昇していない。図中には、同等の方法で見積もられた Fe 中 Cu 粒子の抵抗力の粒子サイズ依存性も同時に示した[6]。粒子直径が 2-4 nm の範囲で TiC 粒子のほうが大きな抵抗力を示している。Cu 粒子の抵抗力は粒子直径に対して 1 nm 付近で急峻に、その後緩やかに上昇していくサイズ依存性を示すが、TiC 粒子の抵抗力の粒子サイズ依存性はそれとは異なっている[6]。両者の粒子抵抗力の大きさおよびサイズ依存性が異なる原因は TiC 粒子と Cu 粒子との粒子強化機構の違いに由来する。

Cu は Fe よりも軟質であり、Cu 粒子による抵抗力は Cu と Fe 母相との剛性率の差に起因する（剛性率効果）と提案されている[6]。一方で、TiC 粒子の場合は、Fe 母相よりも硬質であることから、粒子の摩擦力、すなわち粒子を通過している転位に働くパイエルス・ナバロウ力が大きな抵抗力を生んでいると予想される[11]。摩擦力は粒子直径に比例することが示されている[12]。今回の実験結果において粒子直径 2-3 nm 付近まで抵抗力が粒子直径に比例して増加していることは、TiC による粒子強化機構として粒子の摩擦力の効果が大きいことと対応していると考えられる。一方、粒子直径が 3 nm 以上においては、抵抗力の粒子直径依存性が異なっている。この原因として、①整合ひずみによる強化の上乗せ分の減少、②オロワン機構への遷移、の 2 つを予想した。①については、析出物が母相と整合の間は整合ひずみによる抵抗力が粒子サイズに比例するとされる[6]。TiC の粒子直径換算で 2-3 nm の辺りで整合から半整合になり[13]、抵抗力の粒子直径依存を変化させた可能性がある。②については、粒子の抵抗力がオロワン機構で転位を完全にピン止めする力に到達し、それ以上上昇しなくなったとの考えである。転位間相互作用を考慮していない古典のオロワンモデルでは、離脱角が 0° になったときに抵抗力は上限に達し、それ以降は粒子サイズに依らず一定である。

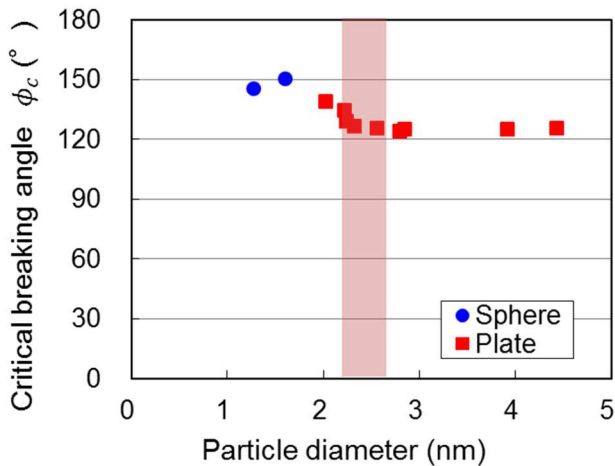


図 5-5. TiC 平均粒子直径と離脱角の関係

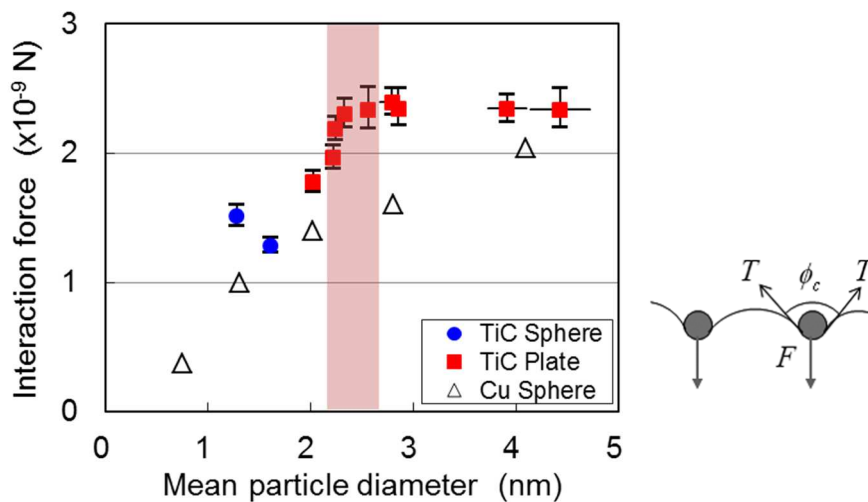


図 5-6. TiC 粒子 1 個あたりの抵抗力の粒子サイズ依存性 [6, 8]

5.6. Ashby-Orowan モデルによる検討

古典のオロワンモデルに対して Ashby-Orowan モデルでは、粒子の周りに張り出した異符号の転位同士の引力相互作用により、張り出し角が小さいところで相互作用の分だけオロワンループを形成する抵抗力が小さくなる[5]。したがって、オロワン粒子の場合、粒子サイズが小さいほど粒子周りの異符号の転位間距離が狭くなるため、引力相互作用が強くなりオロワン応力が低下する。これに対して古典のオロワン機構で見積もられる強化量は転位間の相互作用を考慮しておらず、オロワン応力を過大評価する傾向にある。したがって、ここでは Ashby-Orowan モデルの適用を検討する。Ashby-Orowan モデルにおいて、析出強化量は以下の式が提案されている[10]。

$$\tau_c = 0.84 * \frac{1.2Gb}{2\pi L} * \ln \frac{d}{2b} \quad (5.10)$$

ここで、 d はすべり面上の粒子の平均幅である。すべり面上の粒子の平均幅は、直径 D の球状粒子の場合は、粒子とすべり面の交わり方を考慮し平均すると $d = \pi D / 4 = 0.785D$ と見積もられる。板状粒子の場合は、粒子間距離 L と粒子幅 d の補正を行った。5.4.節で見積もった通り板状粒子の直径 a と高さ c のアスペ

クト比 $a:c = 10:1$ 仮定においては粒子間距離は $0.82L$ (L は球状粒子の粒子間距離)、またすべり面上の粒子幅は全ての方向から均等に切られると仮定すると $d=\pi^2a/16=1.16D$ (D は球換算直径) となることを用いて、強化量を見積もる。

図 5-9 に、実験で見積もった析出強化量 σ と粒子間距離 L の関係に、古典のオロワンモデル (式(5.7)) および Ashby-Orowan モデル (式(5.10)) で予想される析出強化量の計算値を重ねて描いた図を示す。ここでもテーラー因子 M は 2 と仮定した。まず実験値と計算予想値との絶対値比較は仮定の不確かさのためできないが、一定の仮定の下での相対変化の比較の議論は意味がある。ナノメートルサイズの粒子においては、古典のオロワンモデルに対して Ashby-Orowan モデルによる析出強化量はかなり低い値である。また、Ashby-Orowan モデルにおいては粒子サイズが小さくなると析出強化量が小さくなる。実験結果の析出強化量を Ashby-Orowan モデルと重ねて考えると、粒子直径 2-4 nm においてサイズが小さいときの強化量の低下代が見られず、むしろサイズ一定の曲線に沿った σ - L 変化である (これは抵抗力 F が一定であることと対応)。実際には Ashby-Orowan モデルが働くとする、粒子直径 2-3 nm において粒子直径から期待される以上に強化量が大きくなっているため、このサイズの粒子にさらに抵抗力を大きくする要因があるものと考えられる。粒子サイズがさらに大きくなったときに弱まるものであること、TiC 析出物がフェライトと整合した析出物であることから、前節で提示した仮説①整合ひずみによる強化が予想される。本考察からは粒子直径 2 nm のときに粒子強化機構として整合ひずみによる強化が特に大きいことが推測される。当該サイズの TiC 粒子がオロワン粒子に到達しているかどうかについては、本実験結果からは結論できないため、例えばオロワンループの有無を TEM 観察により調べる試み等が有効であろう。

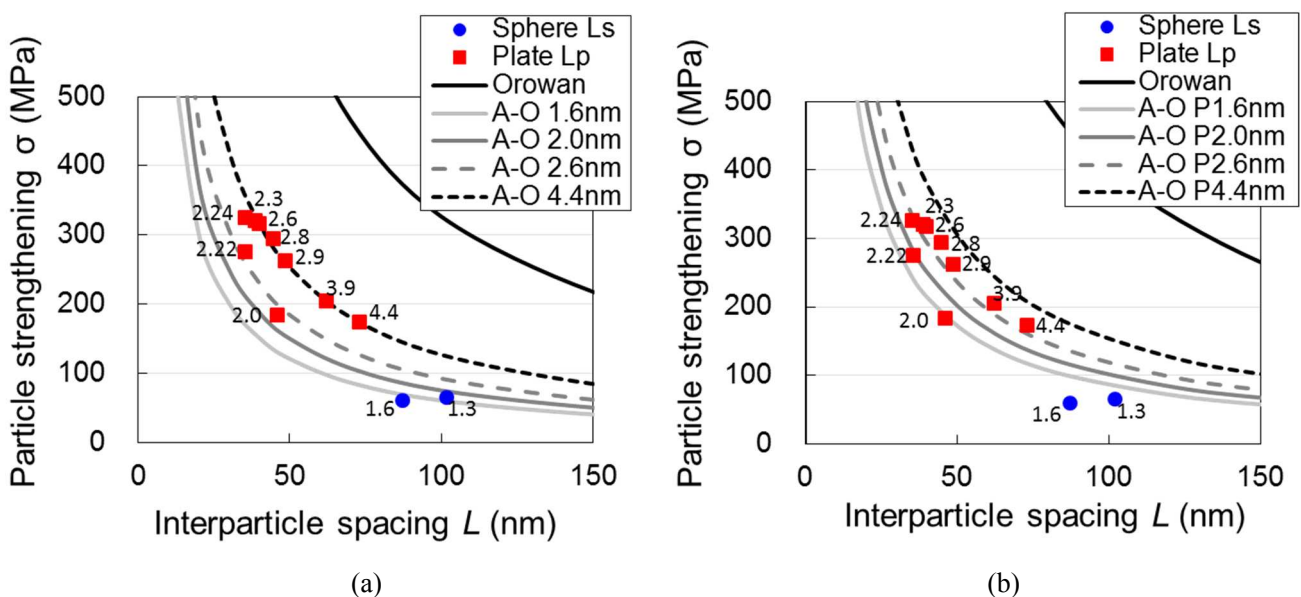


図 5-7. 析出強化量 σ と粒子隙間間隔 L の関係 点は実験値、線は計算予想値を示す (a) 粒子形状を球状仮定で計算したもの (b) $a:c=10:1$ の板状仮定で計算したもの

5.7. 析出強化量予測への応用

TiC 粒子 1 個あたりの抵抗力の粒子サイズ依存性 (図 5-6) が求められたことから、粒子サイズから TiC 粒子の抵抗力を推測することができる。また、粒子間距離は粒子直径と個数密度を観察することに

より算出できる。したがって、あらゆるサイズおよび個数密度の析出状態に対して、析出強化量を計算することができる。実際の鉄鋼材料では相変態に伴う組織強化量（結晶粒微細化強化や転位強化等）を含むため、析出強化量を直接見積ることは難しいが、本手法を用いれば析出強化量の予測が可能である。図 5-8 に、Ti 添加熱延鋼板の巻取温度（CT）による析出状態変化の原子プローブ観察結果と見積もられた析出強化量、実験で測定された降伏強度（YS）とを示す。析出強化量は中 CT 材と高 CT 材では低 CT 材よりもかなり大きいと見積もられた。観察前は、高 CT 材では YS が低下する原因を析出の過時効と考えていたが、この結果からは析出強化量はそれほど低下しておらず、析出強化量以外の強化量（組織強化量等）がむしろ小さいことが分かった。このような取り組みにより、析出強化量や組織強化量等を分離して、それぞれの有効活用に向けた理想的な組織制御指針に示唆を与えることができる。

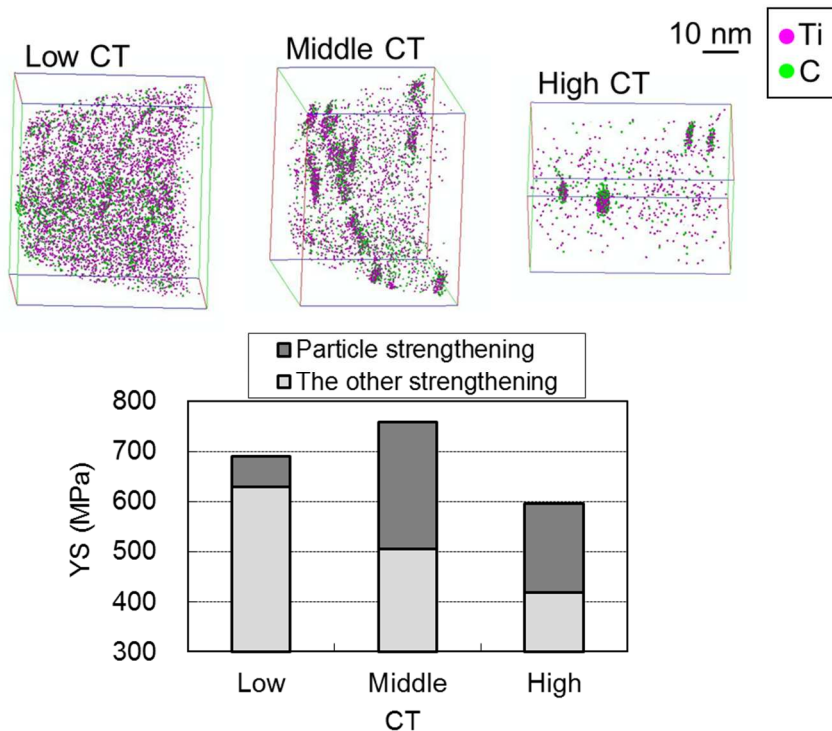


図 5-8. Ti 添加熱延鋼板の析出強化量見積りへの展開

5.8. 結言

本章では、第四章で作製したモデル鋼を用いて TiC 析出物による純粋な析出強化量を調べ、原子プローブ観察した析出状態と対応づけることで、TiC 析出粒子 1 個あたりの抵抗力のサイズ依存性を求めた。

(1) TiC 粒子 1 個あたりの抵抗力は、粒子直径換算で 2–3 nm までは粒子サイズに比例して増加し、その後 4 nm までは変化しなかった。同様の方法で見積もった同じサイズの Cu 粒子と比べて、特に TiC 粒子直径が 2–4 nm のときに大きな抵抗力を示した。

(2) TiC 析出物による粒子強化機構として、粒子の摩擦力と整合ひずみによる強化が主に寄与していると考えられた。

(3) 得られた粒子 1 個あたりの抵抗力を用いて、原子プローブ観察から析出強化量の算出を可能とした。

参考文献

- [1] L. M. Brown, R. K. Ham, Dislocation-Particle Interactions, in: A. Kelly, R. B. Nicholson (Eds.), *Strengthening Methods in Crystals*, Applied Science Publishers Ltd., London, (1971) 9-135.
- [2] 木村宏、改訂 材料強度の考え方、アグネ技術センター、2002、第 10 章
- [3] U.F. Kocks, *Phil. Mag.* 13 (1966) 541.
- [4] A. J. E. Foreman and M. J. Makin, *Philo. Mag.* 14 (1966) 911.
- [5] M. F. Ashby: On the Orowan Stress, in: A. S. Argon (Ed.), *Physics of Strength and Plasticity*, MIT Press, Cambridge (1969) 113-131.
- [6] J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Kobayashi, *Mater. Sci. Eng. A535* (2012) 144-152.
- [7] K.C. Russell, L.M. Brown, *Acta Metall.* 20 (1972) 969-974.
- [8] Y. Kobayashi, J. Takahashi, K. Kawakami, *Scripta Mater.* 67 (2012) 854-857.
- [9] 加藤雅治、熊井真次、尾中晋、マテリアル工学シリーズ 3 材料強度学、朝倉書店 (1999)
- [10] T. Gladman, *The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels*, The Institute of Materials, London (1997)
- [11] 高木節雄、鉄鋼の析出制御メタラジー最前線、析出制御メタラジー研究会報告書、材料の組織と特性部会、日本鉄鋼協会、2001, p. 69.
- [12] 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
- [13] F.G. Wei, T. Hara, K. Tsuaki, *Phil. Mag.* 87 (2004) 1735-1751.

第六章 TiC 析出挙動および析出強化量への予加工の影響

6.1. 緒言

第四章および第五章では、転位密度が非常に低く Ti、C が過飽和に固溶したフェライト鋼を初期材として 580 °C において等温時効熱処理を行い、フェライト母相への均一な TiC 析出挙動、および純粋な析出強化量を調べた。これにより粒子抵抗力を求め、かつ析出強化量の予測を可能とした。これに対し、実用鋼における TiC 等の合金炭化物の析出においては、オーステナイトからフェライトへの相変態温度が比較的低温の場合、合金炭化物の析出粒子が転位上に観察される結果が示されている[1,2]。また、オーステナイト域から急冷して得たマルテンサイト等の焼戻し処理による析出においても、転位上の析出が報告されている[3]。転位は析出の核生成サイトであり、また溶質原子の拡散が速いため、転位密度の違いにより析出挙動は変化するものと考えられる。したがって、合金炭化物の析出状態予測をより実際の系に近づけるために、析出挙動への転位の影響を考える必要がある。また、高密度の転位存在下では転位強化量も大きく発現していると考えられ、転位強化量と析出強化量とは単純に加算できないとの提案があることから、転位密度が大きく異なる場合の析出強化量の出方の違いにも興味を持たれる。

転位密度を変化させるためには変態温度を変化させることが考えられるが、変態温度を変えた場合、転位密度に加えて析出の駆動力も変化するため、転位密度のみの影響を調べることが難しい。そこで変態温度を同じくして、加工により転位密度を変化させることが考えられる。Nöhner らは、700 °C においてオーステナイトおよび一部フェライトに変態した鋼の二相域において、加工による Nb(C, N) の析出挙動への影響を調べ、加工量が多いほど等温時効後のいずれの相にも Nb の析出量が多くなる結果を示している[4]。しかしながら、相変態と Nb(C, N) の析出は同時に進行するため、当該 Nb(C, N) が変態前に生じたものなのか、変態後に生じたものなのかを実験的に識別することは難しいように思われる。

冷間加工によって転位を導入し、その後の析出挙動を調べる取り組みもなされている。Maruyama らと Dechamps らは、予加工有無の極低炭素 Fe-Cu フェライト鋼を用いて Cu 粒子の析出挙動への転位の影響を調べた[5,6]。これらの実験においては極低炭素鋼を用いているため、オーステナイトから急冷しても転位密度の低いフェライトからなる Cu の過飽和固溶体が比較的容易に得られる。Maruyama らと Dechamps らの報告によると、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た。同様に、合金炭化物の析出挙動への高密度の転位の影響には興味を持たれる。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と侵入型元素 (C) は拡散長が異なるため、両方の拡散が炭化物析出に関与することを考慮しなければならない。なお、冷間加工は転位密度を上昇させる便利な方法であるが、余剰の原子空孔も導入されることにも注意が必要である[7]。

炭素を含む鋼は、オーステナイト相で溶体化した後急冷するとマルテンサイトになり転位密度が非常に高くなる。しかしながら、本研究の第四章で作製したモデル鋼はフェライト域で合金炭化物の溶体化を行うことができ、急冷後は転位密度が非常に低い Ti と C の過飽和固溶体になっているので、この段階で冷間加工を行うことで転位密度を増やすことができる。本章では、本モデル鋼を用いて、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する。さらに析出強化量の違いについても、無加工材と予加工材とを比較することから定量的な議論を行う。

6.2. 試料作製

第四章で作製した化学組成 Fe-0.03C-0.10Ti-0.2Mn-3Al-0.001N-0.0004S (mass%) を有するモデル鋼を用いた。熱延板から直径 12 nm の丸棒を切り出し、1300 °C において 10 min. の熱処理を行い、攪拌した水槽へ入れ急冷することで溶体化熱処理を行った。

予加工にはスエーピングを用い、丸棒の初期直径 11.8 mm から加工後の直径 9.2 mm まで加工した。この加工量は真ひずみ 0.5 に対応する。本モデル鋼は結晶粒径が約 1 mm と大きいため、結晶粒による転位密度のばらつきが残らないよう、大きなひずみを加えた。また、時効熱処理で得られる析出物の個数密度は非常に高いため、それら析出物との相互作用を見るためにも高密度の転位を導入した。予加工された丸棒を切断後、無加工材と同様に 580 °C において等温時効熱処理を行い、最長 128 h まで時効した。

6.3. 無加工材と予加工材の比較

6.3.1. 時効熱処理によるビッカース硬さ変化

図 6-1 に、無加工材および予加工材の、580 °C 熱処理によるビッカース硬さ変化を示す。ビッカース試験は丸棒の長手方向に垂直に切断面にて行った。図のエラーバーは、測定点 3 点の標準偏差として示した。無加工材の硬さは、亜時効領域、ピーク時効領域、過時効領域にかけて大きく変化しており、第四章で示した引張試験で調べた 0.2% 耐力の変化とほぼ一致した。ピーク時効領域は 4 h から 32 h に見られる。未時効材の硬さは、580 °C における 0.25 h および 0.5 h 時効材よりも高くなっており、この理由は第四章で述べたとおり、固溶 C 原子による大きな固溶強化が原因である。固溶強化量はピーク時効においては TiC の析出に伴い固溶 C 濃度が減少し小さくなる。TiC 析出物による析出強化量は、TiC 析出物は生成せずに粗大なセメントイトが析出し、すなわち TiC 粒子による析出強化も固溶 C による固溶強化も生じていない 400 °C 時効材の硬さを差し引くことによって求めることができる。無加工材のピーク時効領域における析出強化量は硬化代で約 110 Hv と見積もられる。

一方で、予加工材の未時効材のビッカース硬さは無加工材と比べて約 80 Hv 高い。これは予加工によって高密度の転位が導入され、加工硬化したことを意味する。Baily-Hirsch の式によると、加工硬化した材料の降伏応力は転位密度の二乗根に比例する。中島らと Takaki らは、よく焼き鈍された転位密度 10^{12} m^{-2} の鋼にはほとんど転位強化量がないが、転位密度が 10^{14} – 10^{15} m^{-2} に加工硬化された鋼では 120–380 MPa の転位強化量があることを実験的に見積もっている[9,10]。ビッカース硬さ変化から降伏強度変化を正確に見積もることはできないが、本実験における予加工材の転位密度は 10^{14} – 10^{15} m^{-2} に達しているものと予想される。

580 °C における時効熱処理により、無加工材では上記の通り 4–32 h 時効材にピーク時効領域が見られる。予加工材の硬さには析出強化によると推測される上昇が見られ、その後時効時間が長くなると減少した。ピーク時効領域は 2 h 時効材付近に現れた。従って、予加工材のピーク時効領域は無加工材のそれよりもかなり早まっている。ここで、無加工材では 128 h 時効付近では硬さが減少し始めているが、予加工材の 128 h 時効材の硬さは依然高いことは興味深い。この理由は、予加工材の転位強化量が 128 h 時効においてもまだ大きく寄与しているためではないかと推測する。

ピーク時効領域における予加工材の強化量の合計は、無加工の 400 °C 時効材との差から、約 150 Hv の硬化代と見積もられる。したがってこの合計の硬化代と予加工による加工硬化約 80 Hv との差は約 70 Hv となり、これが予加工材の時効熱処理による析出強化量と見積もられる。無加工材の時効熱処理による析出強化量は約 110 Hv だったので、予加工材のほうがだいぶ小さい。この傾向は、Fe-Cu 材の予加工材の方が無加工材よりも析出強化量が小さくなることと同様である[5,6]。

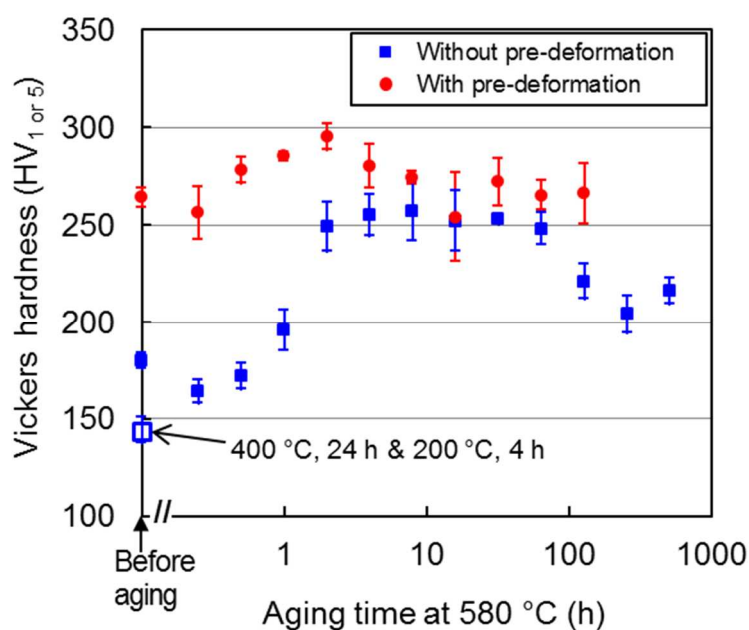


図 6-1. 無加工材および予加工材の、580 °C等温時効熱処理によるビッカース硬さ変化 [8]

6.3.2. TiC 析出状態の変化

図 6-2 に、無加工材および予加工材の未時効材および 580 °Cピーク時効領域材の TEM 明視野像を示す。(a, b)の無加工材は図 4-9 の再掲載である。無加工材とは対照的に、(c-f)の予加工材では高密度の転位が観察された。転位密度は観察視野で全体的に非常に高くなっているが、一部の領域では特に転位密度が高くセル化したように見られるところもあった。予加工後、580 °C 2 h 時効材においても非常に高い転位密度は保たれているように見られた (図 6(d, f))。その一方で、TiC 粒子に由来するコントラストは観察することができなかった。この理由は、転位の強いひずみコントラストによって微細な TiC 粒子のコントラストが隠されたことが考えられる。

次に、広角 3DAP を用いてアトムプローブ測定を行った。図 6-3 に、無加工材および予加工材の、時効熱処理前および 580 °C時効熱処理後の Ti 原子マップを示す。無加工材については第四章の図 4-10 に示した一部の再掲載である。ここでは見やすくするため Ti 原子のみを表示した。無加工材および予加工材ともに、未時効材では均一に Ti 原子が固溶している。580 °Cにおける時効熱処理の進行によりナノメートルサイズの TiC 析出物が生成した。無加工材においては、TiC 粒子は母相に均一に分布している (図 6-3(a))。一方の予加工材においては、TiC 粒子は不均一な分布をしている (図 6-3(b))。原子マップを三次元的に様々な方向から観察すると、いくつかの TiC 粒子は直線または曲線上に互いに狭い間隔で並んでいるように見られる。これらは転位線上に核生成した析出物と考えられる。転位と考えられる位置を図 6-3 に矢印で示した。観察体積内に観察された転位の合計の長さから、転位密度は約 10^{15} m^{-2} と見積もられた。図 6-4 には、580 °C, 0.25 h 時効材の原子マップを紙面垂直方向に 20 nm 深さに切り取った原子マップを示す。析出の初期段階において、転位上に微細な TiC が析出している様子がよくわかる。C 原子は TiC 粒子を構成していると考えられるが、転位上に偏析しているようにも見られる。

図 6-3(b)には、転位上の TiC 粒子以外にも、母相に均一に析出している TiC 粒子が観察される。これらは、転位上の核生成後にも溶質原子の過飽和度がまだ大きかったために、引き続き母相に一核生成したものと考えられる。Al-Si-Mg 合金系において、冷間圧延後の等温時効における、転位上の析出と母相

への析出は競合現象であることが報告されている。転位上の優先核生成によって生じた溶質原子の枯渇領域では、母相での核生成が抑制される[11]。しかしながら、本実験においては図 6-3(a)と(b)を比較すると、予加工材では無加工材と比べて、転位上の析出に加えて母相への析出も短時間側に早まっているように見えることは非常に興味深い。

図 6-5(a)および(b)に、固溶 Ti 濃度および TiC 粒子個数密度の 580 °C 時効時間による変化を示す。図 6-5(a)において、各点はそれぞれのアトムプローブ測定結果に対応する。母相の Ti 固溶濃度は、原子マップのクラスタ解析により定義された析出物領域を除いた母相部分の濃度として見積もった。濃度のエラーバーは、第七章付録に示す式(7.7)で示される標準偏差とした[12]。このように見積もられた誤差は、図 6-5(a)のプロット点の大きさよりも小さかった。粒子個数密度は観察された粒子数 (N_p) を測定体積 (V) で除したものと定義した。個数密度のエラーバーは $\frac{\sqrt{N_p}}{V}$ で表される標準偏差を示した[13]。

図 6-5(a)を見ると、無加工材に比べて予加工材では、580 °C 時効熱処理により固溶 Ti 濃度が早く低下したことが分かる。これは、TiC の析出が予加工により早まったことを意味する。図 6-5(b)において、白丸は転位上の TiC 粒子を除いた母相の TiC 粒子のみの個数密度を示したものである。TiC 粒子個数密度の最大値を見ると、母相の TiC 粒子のみで比較しても無加工材よりも予加工材のほうが高くなっている。このような結果は、予加工されたフェライトにおける Cu 析出では報告されていない[5]。転位は析出物の優先核生成サイトであるため、転位上の析出が早く起きることは説明できる。しかし、転位が母相への析出を促進する結果の説明には、新たな考察が必要である。

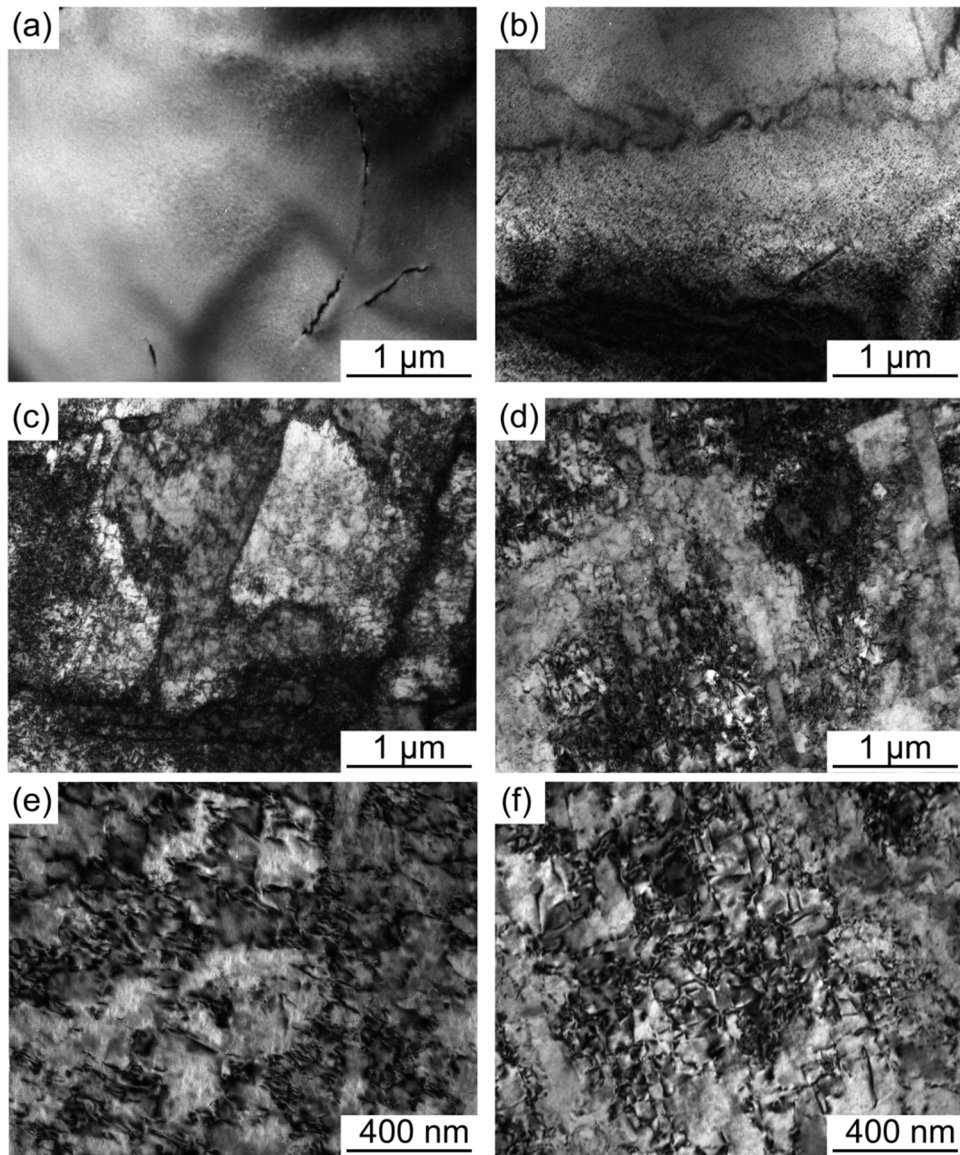


図 6-2. TEM 観察結果 (a)無加工、未時効材 (b)無加工、580 °C 8 h 時効材
(c, e)予加工、未時効材 (d, f) 予加工、580 °C 2 h 時効材 [8]

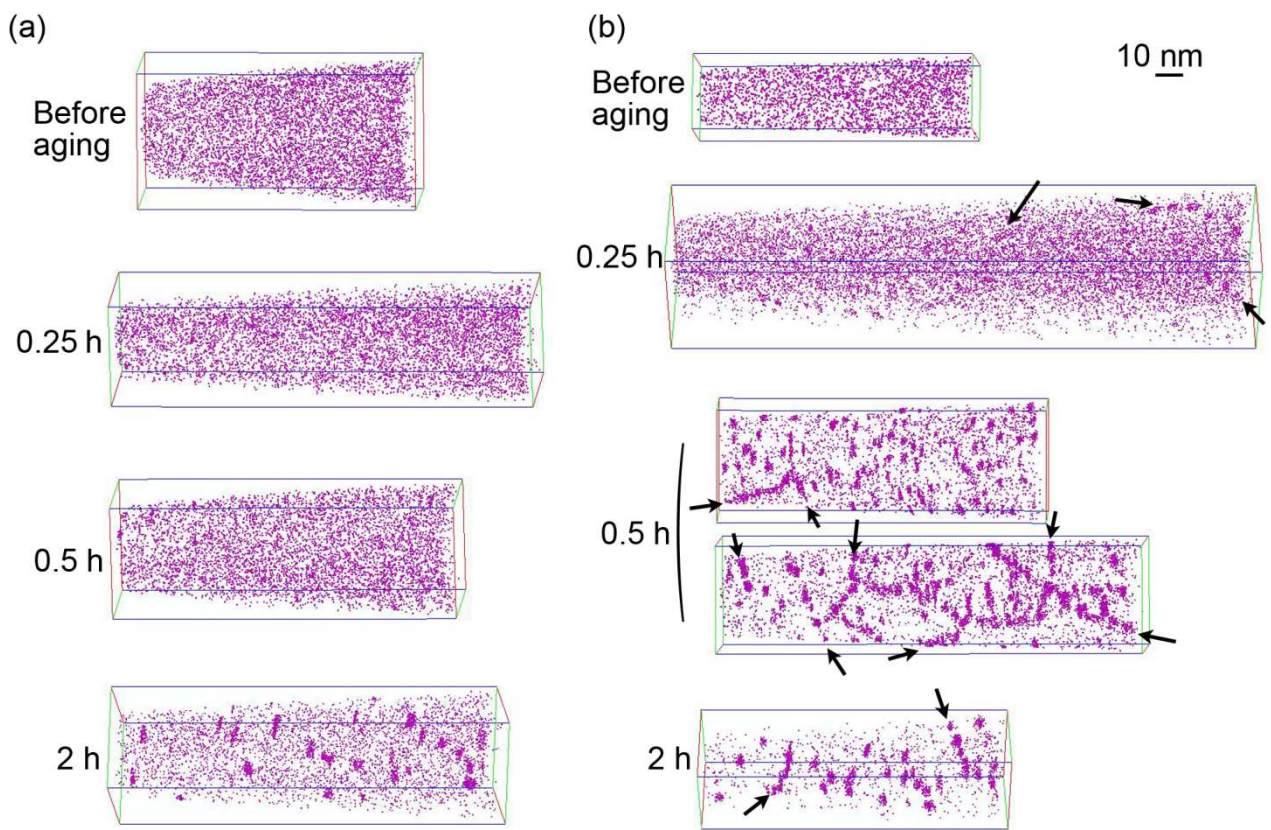


図 6-3. (a) 無加工材および (b) 予加工材の Ti 原子マップ [8]

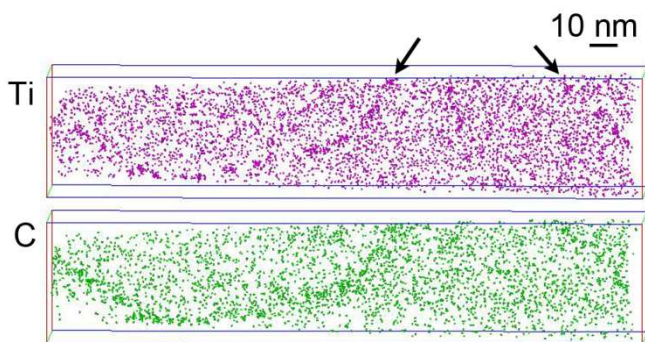


図 6-4. 予加工後、580 °C 0.25 h 時効材の Ti 原子マップ (厚み 20 nm) [8]

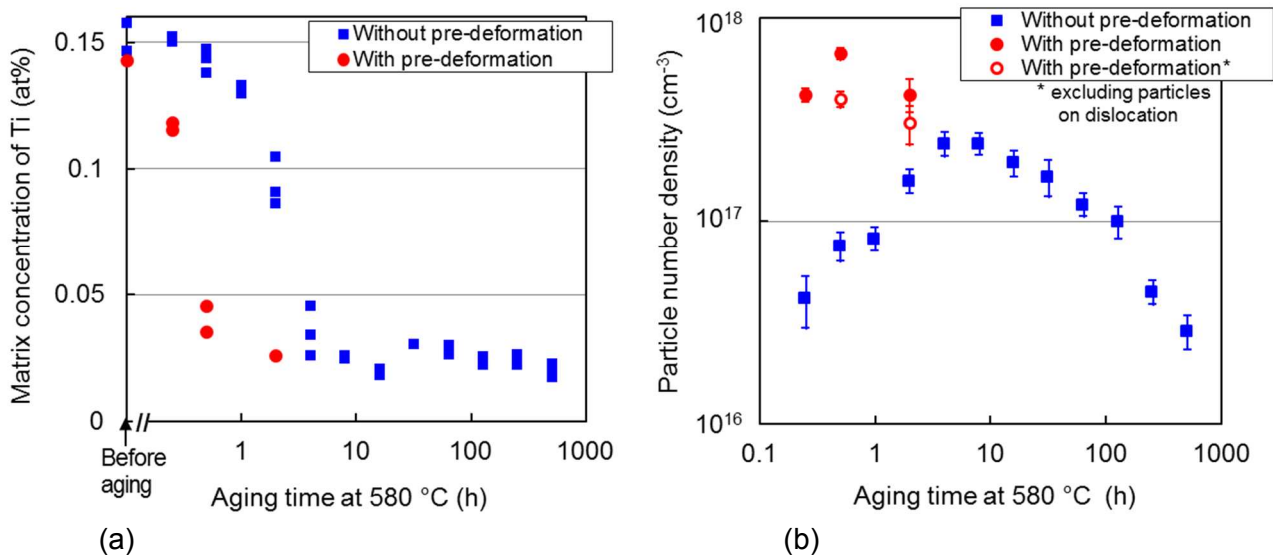


図 6-5. 無加工材および予加工材の 580 °C 等温時効における (a) 固溶 Ti 濃度および (b) TiC 粒子個数密度変化 [8]

6.3.3. セメンタイトの析出

本実験より、無加工材に比べて予加工材では母相の TiC 析出が早まることがわかった。この理由を以降考察する。図 6-6 に、無加工材および予加工材の 580 °C 0.5 h 時効後の光学顕微鏡写真を示す無加工材には粗大な粒子が観察される (図 6-6(a-c))。粗大な粒子は、580 °C 時効時間が長くなるとほとんど消滅した。したがって、これらは準安定なセメンタイト (Fe₃C) 析出物と考えられる。その一方で、予加工材では、やや小さな粒子がところどころに観察されており、溶体化温度で溶け残った粗大な Ti(C, N) と考えられる (図 6-6(d-f))。無加工材に観察された粗大なセメンタイトは結晶粒内に析出しており、粗大な Ti(C, N) 粒子のところに析出しているセメンタイト析出物も観察された。また、結晶粒界の近傍の約 100 μm 以内の領域では結晶粒内のセメンタイト析出物が観察されないため、結晶粒界にも優先的にセメンタイトが析出しているものと考えられる。しかしながら、本実験に用いたモデル鋼は結晶粒径が非常に大きいため、セメンタイトは結晶粒内に析出したものが大半であると考えられた。

粗大なセメンタイトと微細な TiC の析出挙動の 580 °C 時効時間変化を調べるために、電解抽出残渣法を用いて粗大なセメンタイトの析出量を測定した。図 6-7 に、析出物に含まれる Fe の量の時効時間に対する変化を示す。Fe の析出量はセメンタイトの析出量を反映したものであると考えられる。無加工材では、時効の初期 0.25 h から 1 h にセメンタイトの析出量が多く、時効時間が 1 h から 8 h にかけて急激に減少 (溶解) する。対照的に、予加工材では同じ時効熱処理の間、セメンタイトはほとんど析出しないままである。ここで、図 6-5(a) の固溶 Ti 濃度の変化から、時効熱処理中の Ti の析出量を見積もることができる。無加工材の Ti の固溶濃度は 1 h から 4 h にかけて急激に減少していることから、この間に微細な TiC の析出量が増加したことを意味する。すなわちセメンタイトの溶解と TiC の析出が同じ時間に起きている。この現象は同じくフェライト単相の VC 系のモデル鋼にも観察されている [14]。一方で、予加工材では Ti の固溶濃度の低下は 0.5 h までの非常に早期に生じており、この間に粗大なセメンタイトはほとんど析出しなかった。

以上の結果は、無加工材と予加工材とでは析出挙動が全く異なることを示す。無加工材では初期に粗大なセメンタイトが析出し、その後に微細な TiC の析出に伴いセメンタイトが溶解した。合金炭化物の

生成は置換型の溶質原子の拡散に律速されるが、セメンタイトや遷移炭化物の生成は C 原子の拡散と Fe 原子のわずかな移動のみで可能である。マルテンサイト鋼の焼き戻しにおいては、セメンタイトや遷移炭化物の析出が合金炭化物の析出よりも先に起きることが知られている。Fujita と Bhadeshia はマルテンサイトの二次硬化において同時に起きるセメンタイトの溶解と熱力学的にはより安定な Mo_2C の析出のモデルを報告しており、そのモデルでは析出が非常に速いため初期組織に既にセメンタイトが含まれると想定している[15]。本実験では、溶体化時効材は過飽和に固溶した C を含むフェライトである。したがって、時効熱処理により TiC が微細に析出する前にセメンタイトが析出することは自然である。それとは異なり、予加工材では粗大なセメンタイトの析出が抑制された。

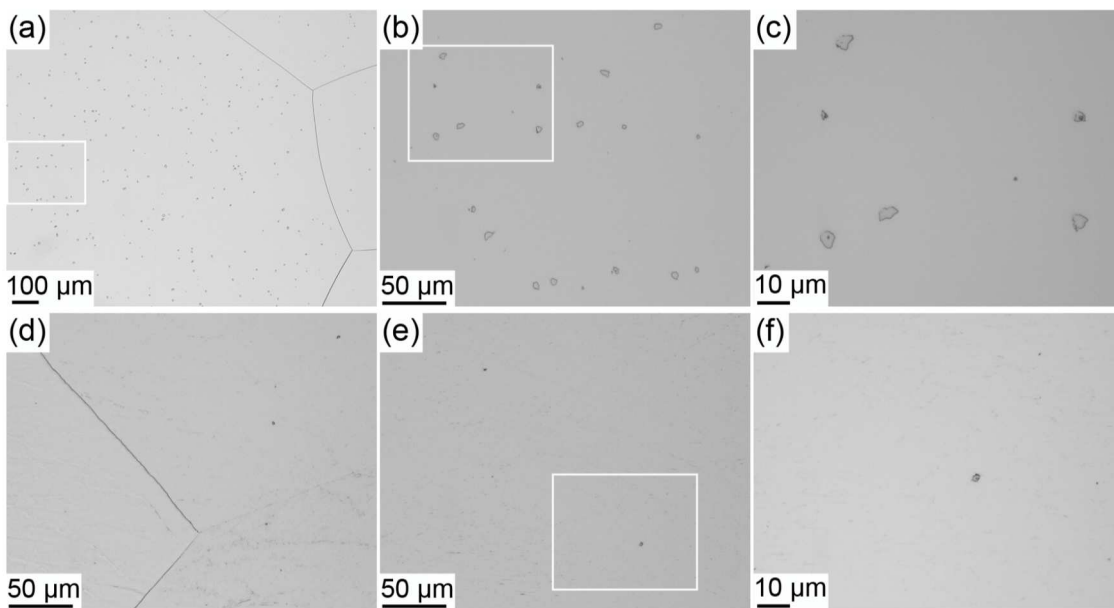


図 6-6. (a-c) 無加工材および (d-f) 予加工材の 580 °C 0.5 h 時効熱処理後の光学顕微鏡写真 [8]

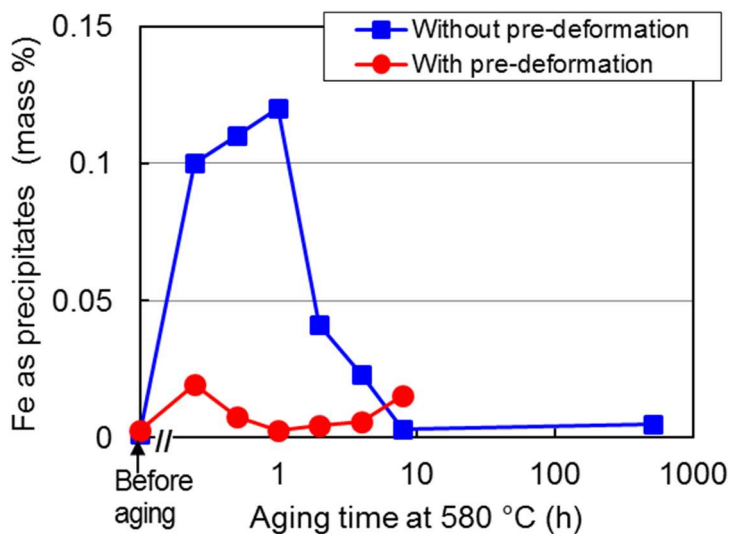


図 6-7. 抽出残渣法で調べた析出 Fe 量の 580 °C 時効時間変化 [8]

6.4. 高密度転位の影響の考察

6.4.1. TiC 析出挙動への影響

無加工材では時効熱処理の初期に粗大なセメンタイト析出物が生成し、続く微細な TiC 析出物の生成に伴い粗大なセメンタイトは溶解した。対照的に、予加工材では、時効熱処理の初期にセメンタイトはほとんど析出せず、TiC 析出物は無加工材に比べてより早期にかつより高い個数密度で生成した。

本実験においては、予加工材は無加工材に比べて、時効熱処理中の TiC 粒子の個数密度の最高到達値が高くなった。古典的核生成理論において臨界核の生成頻度は、活性化エネルギー ΔG^* 、ボルツマン定数 k 、温度 T により、 $\exp(-\Delta G^*/kT)$ と表される[16]。したがって、温度一定の場合は活性化エネルギー ΔG^* が低下すると臨界核の個数密度が増加する。活性化エネルギーは、析出による化学自由エネルギー変化（駆動力）が高いとき、また界面エネルギーおよび弾性ひずみエネルギーが低いときに低下する[17]。転位導入の有無によるフェライト母相と TiC 析出核の界面エネルギーの変化はないものと考えられる。一方で、予加工によって導入された原子空孔が、TiC の析出によって生じる体積膨張による弾性ひずみを緩和して、結果的に TiC の核生成を促進した可能性は考えられる。鉄鋼材料を塑性加工すると余剰の原子空孔が導入されることが報告されている[7]。さらに、C 原子との強い相互作用により原子空孔がトラップされることも報告されている。しかしながら C 原子と原子空孔の対は、本実験のセメンタイトや TiC の析出する温度よりも低温で分解し、原子空孔は凝集するとされる[18]。よって予加工により導入された余剰の原子空孔が微細な TiC の析出を促進したとも考えにくい。したがって、無加工材および予加工材では TiC 析出の駆動力が実質的に変わったと考える。温度一定の下では溶質元素の過飽和の固溶濃度が高いほど析出の駆動力は高まる。時効熱処理前の Ti の固溶濃度は予加工の有無によって変わらないが、一方の C の固溶濃度は無加工材では粗大なセメンタイトの析出により低下する。

本実験で調べた無加工材と予加工材とでは、転位密度が極端に異なる。予加工材においてセメンタイトの析出が抑制される原因は、従来文献に示されている結果から解釈することができる。Kalish と Cohen は、加工したマルテンサイト鋼において ϵ 炭化物の析出が抑制されることを示し、 ϵ 炭化物を生成するよりも C が転位偏析したほうがより安定な状態であるためと提案している。但し、セメンタイトは ϵ 炭化物よりもより安定であり上記の効果は弱くなるとされる[19]。Peet らは、低温で生成したベイナイト鋼のアトムプローブを用いた研究で、ベイナイト中の C 濃度がパラ平衡で予想される固溶量よりも高いことを報告した。彼らは、ベイナイト変態により導入された欠陥に C 原子がトラップされることにより、C 原子が残留オーステナイトへ拡散することやフェライト中に析出することが妨げられたと考察している[20]。固溶 C 原子は転位に偏析しやすいことはよく知られている。最近、Maalekian と Kozeschnik は CALPHAD (calculation of phase diagram) 法を用いて、高密度の転位が応力を有した十分な量のサイトを供給し、そこに多量の C 原子がトラップされ、その結果転位が回復するまでセメンタイトの生成が遅らされること、しかしながら熱力学的により安定な合金炭化物を遅延させる効果はほとんどないことを示した[21]。これらの結果を基にすれば、本実験においても、予加工材においては C 原子の転位トラップによってセメンタイトの析出が抑制されたものと考えられる。

Wilde らは、FIM およびエネルギー補償型 optical アトムプローブ (ECOPoSAP) を用いた実験により、高純度 Fe-0.85at%C 鋼の焼き入れ後室温時効されたマルテンサイトにおいて、転位とその周囲に一原子面あたり 21 ± 1 個の C 原子が存在することを示した[22]。また、Veiga らは原子シミュレーション (atomistic simulations) により、鋼材の C 濃度とコットレル雰囲気の C の飽和濃度との関係を見積もった[23]。これらの文献によれば、転位密度が 10^{15} m^{-2} のときには、本実験のモデル鋼に含まれる大半の C 原子 (約 0.05at%C) をトラップできることになる。

予加工の有無による時効初期の C の状態の違い、すなわちセメンタイトの析出と転位への偏析とが、

引き続き生じる TiC の析出に熱力学的および速度論的に影響した可能性がある。粗大なセメンタイトが析出すると、C の固溶濃度が低下し、実質的な TiC 析出の駆動力を低下させ、その結果核生成速度を低下させると考えられる。その結果、TiC の析出を遅らせ、TiC 粒子個数密度の最大到達値を低下させたと説明できる[24]。予加工材においては、転位芯への C 原子の強いトラップにより C の固溶濃度が同様に低下し TiC 析出の駆動力が弱まることはあり得る。しかしながら、C 原子と転位との相互作用エネルギーは、転位の周りのトラップサイトにより変化する[19, 23]。転位の周りのひずみ場に由来する弱いトラップサイトにも C 原子はトラップされると考えられ、それらの結合エネルギーはセメンタイト中の C 原子の結合エネルギーよりも弱いと考えられる。弱くトラップされた C 原子は高頻度にデトラップと再トラップとを繰り返す。高密度の転位により C 原子の実質的な拡散速度が低下することが報告されている[25]。予加工材においては、弱いトラップにより C 原子の拡散が遅くなり、無加工材よりも実質的に C の固溶濃度が高い状態が TiC が微細に析出するまで保たれたものと推測する。このことは、TiC の析出の駆動力が無加工材よりも予加工材のほうが実質的に高かったことを意味する。

さらに、無加工材においては、TiC 析出物の成長で取り込まれる C 原子はセメンタイトの溶解によって供給される。セメンタイト粒からの溶解速度は、セメンタイト粒および TiC 粒子の平均距離に反比例する。ここで平均距離は両方の粒子を含めた場合の粒子個数密度の 1/3 乗である[15, 26]。本実験においては、粒子個数密度は TiC 粒子に支配されるため予加工材では無加工材より 2 倍程度大きくなるが、その場合でも差異は小さく、溶解速度は予加工の有無により変化しないと予想される。しかしながら、無加工材のセメンタイト粒子径は、予加工材の転位周りの C のトラップサイト同士の距離よりも著しく大きい。無加工材のセメンタイト粒が完全に溶解するためにはある程度の時間がかかると考えられるため、C の供給が遅くなることも TiC 析出物の成長を遅らせた可能性がある。一方の予加工材では C 原子は高密度の転位に蓄積されており、近くの TiC 粒子にすぐに供給されると考えられる。

以上の考察に基づき、無加工材および予加工材の微細 TiC 粒子の析出挙動の違いを説明するモデルを提案する。図 6-8 に、本実験のモデル鋼の加工熱処理による Ti および C 原子の状態変化を表す模式図を示す。初期状態は、転位密度が非常に低く（約 10^{12} m^{-2} ）、Ti 原子および C 原子が過飽和に固溶したフェライトである。予加工により、フェライト母相の転位密度が著しく高まる（約 10^{15} m^{-2} ）。次に、等温時効熱処理の初期において、無加工材では粗大なセメンタイト析出物が TiC よりも速度論的に早期に生成する。一方で、予加工材では高密度の転位が C 原子をトラップし、セメンタイトの析出が遅らされる。時効熱処理がさらに進むと、いずれも最終的には熱力学的により安定な TiC の析出が生じるが、予加工の有無により析出（核生成）の速度と粒子個数密度の最高到達値が異なる。予加工材、すなわち高密度の転位を含む鋼では、TiC 析出が生じる段階での C の固溶濃度無加工材と比べて実質的に高いことにより TiC の析出の駆動力がより大きく、短時間で微細な核生成を可能とした。一方の無加工材では、粗大なセメンタイト析出物の生成により C の固溶濃度が低下し、TiC の析出の駆動力が低下する。さらに、粗大なセメンタイトの溶解には時間がかかるものと考えられる。結果的に、無加工材では予加工材と比べて TiC 析出物の核生成と成長が緩やかになった。この現象は、C 原子の転位への偏析、セメンタイトの析出、TiC の析出の競合現象である。したがって上記の状態変化は、母相の転位密度、溶質元素の過飽和度、拡散長などによっても変化するものと考えられる。

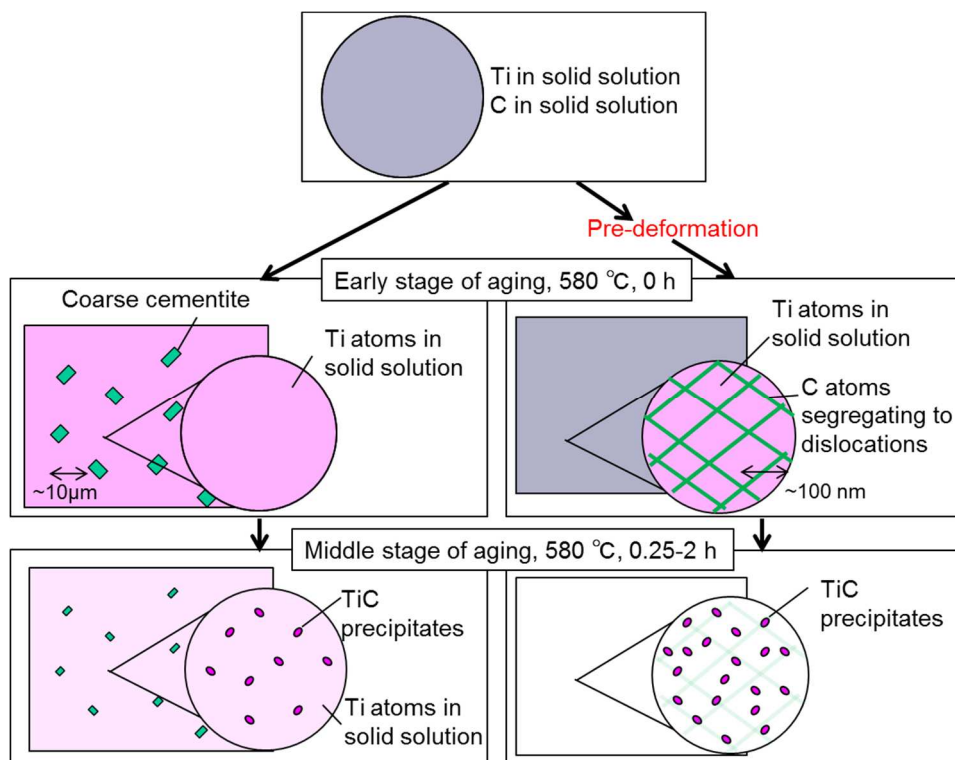


図 6-8. 予加工有無による TiC 析出 kinetics の違い [8]

6.4.2. 析出硬化量への影響

図 6-1 に示したように、硬さの最大値は無加工材および予加工材においてそれぞれ 580 °C 8 h および 2 h 時効材に見られた（ピーク時効領域）。それぞれの時効前からの硬さの上昇量、すなわち TiC 析出に伴う硬さの上昇量は、無加工材では約 110 Hv だったのに対して予加工材では約 70 Hv と減少した。しかしながら、図 6-5 に示されるように両者における TiC 粒子個数密度と析出量はほとんど変わらなかった。予加工材では、図 6-2 および図 6-3 に示したようにフェライト母相の転位密度と TiC の粒子個数密度がいずれも非常に高い。転位は強い障害物として働くため、このことは予加工材の障害物間距離は TiC 粒子と転位との両方の影響を受けることを意味する[10]。

転位が強い障害物の列を乗り越えて移動するときの臨界せん断応力 τ は Gb/L で表される。ここで G は剛性率、 b はバーガースベクトル、 L はすべり面上の障害物間距離である[27]。二種類の異なる障害物 A および B が存在するときのすべり面上の障害物間距離は式(6.1)で表される。

$$\frac{1}{L^2} = \frac{1}{L_A^2} + \frac{1}{L_B^2} \quad (6.1)$$

ここで、 L_A と L_B は障害物 A と B それぞれの平均障害物間距離である。もし、二種類の障害物が同等の強さを持つときには、強化量の合計 τ は式(5.2)が良い近似となることが示されている[28,29]。

$$\tau^2 = \tau_A^2 + \tau_B^2 \quad (6.2)$$

τ_A と τ_B はそれぞれ障害物 A の列と B の列それぞれの場合の臨界せん断応力である。

ここで、TiC 粒子を障害物 A（オロワン粒子）、転位を障害物 B と想定して、それぞれの障害物間距離を実験結果を基に見積もってみる。二次元のすべり面上の平均粒子間距離 L は、粒子が正方格子状に並んでおりかつ粒子半径 r が L より十分小さいとき、 r と粒子個数密度 D により $(2rD)^{-1/2}$ と近似される[30]。

実験結果から、無加工材および予加工材の TiC 粒子間距離は転位上のものを除いてそれぞれ 43 および 42nm と見積もられる。ここで、単純にするために粒子形状は球状と仮定した。次に、平均転位間距離は転位密度を ρ 、転位が正方格子状に並んでいるとすると、 $L = (3/\rho)^{1/2}$ と見積もられる[17]。無加工材および予加工材の転位密度をとそれぞれ仮定すると、平均転位間距離は 1730 と 55 nm と粗く見積もられる。

これらを式(6.1)に代入すると、TiC 粒子と転位の両者合計の障害物間距離は、ピーク時効領域材において、無加工材では約 43 nm ($L_{total-NPD}$)、予加工材では約 33 nm ($L_{total-PD}$)と見積もられる。硬さの上昇量、上記で見積もった TiC 粒子および転位間距離を表 6-1 にまとめて示す。

予加工材の合計の強化量は転位と TiC 粒子の両方を含めた障害物間距離で決まると考えると、無加工材および予加工材の強化量

$$\tau_{total-NPD} = \frac{Gb}{L_{total-NPD}} \quad (6.3)$$

$$\tau_{total-PD} = \frac{Gb}{L_{total-PD}} \quad (6.4)$$

より、両者の強化量の比率は、

$$\frac{\tau_{total-PD}}{\tau_{total-NPD}} = \frac{L_{total-NPD}}{L_{total-PD}} \quad (6.5)$$

となる。 $L_{total-NPD}/L_{total-PD}$ は上記の実験結果からの見積もりより約 1.3 倍である。一方で、無加工材と予加工材の硬化量の比 $\Delta HV_{total-PD}/\Delta HV_{total-NPD}$ を実験結果から求めると $L_{total-NPD}/L_{total-PD}$ とほぼ同じ値となった。したがって、予加工材において時効熱処理で生じた微細 TiC 析出物粒子による硬化量が、無加工材の時効熱処理による硬化量よりもかなり小さくなる原因は、二種類の異なる強い障害物による強化量として考えることで理解することができる。ここでは時効熱処理による転位回復の影響は考慮しなかったが、より精確に強化量を見積もるためにはその効果も考える必要がある。

表 6-1. 無加工材と予加工材の硬さの上昇量実験値、TiC 粒子および転位間距離の見積もり値 [8]

Steel with maximum hardness		Increment in hardness ΔHV			Obstacle spacing L (nm)		
Pre-deformation ϵ	Aging time at 580 °C (h)	Pre-deformation (work hardening)	Aging	Total	Dislocations	TiC particles	Total
0 (NPD)	8	0	113 ± 15	113 ± 15	~1730	43.0 ± 5.3	43.0
0.5 (PD)	2	84 ± 5*	67 ± 7*	151 ± 7	~55	42.0 ± 9.5	33.4
$\Delta HV_{total-PD} / \Delta HV_{total-NPD} = 1.34$						$L_{total-NPD} / L_{total-PD} = 1.29$	

*No recovery is assumed.

6.5. 結言

TiC 析出フェライトモデル鋼の等温時効を用いて、TiC 析出挙動および強化への予加工による転位導入の影響を調べ、以下の結論が得られた。

- (1) 無加工材では、粗大なセメンタイト析出物が先に析出した後、微細な TiC 析出物が生成することによりセメンタイトは溶解した。それに対し予加工材では、粗大なセメンタイト析出物はほとんど析出しないまま、より早期にかつ高個数密度で TiC 析出物が生成した。予加工材の TiC の析出サイトは転位上だけでなく、フェライト母相にも均一に生じた。

- (2) 予加工の有無による析出挙動の違いを説明する析出 kinetic モデルを提案した。無加工材では、セメンタイトの析出によりフェライト母相中の固溶 C 濃度が低下することで、TiC の核生成成長が予加工材と比べて緩やかになった。一方で、予加工材では高密度の転位が固溶 C 原子を十分にトラップすることでセメンタイトの析出を抑制および遅延させ、C の固溶濃度が無加工材と比べて実質的に高く TiC の析出の駆動力がより大きいことにより、TiC 析出物がより早期に析出し個数密度も高まった。
- (3) ピーク時効領域において、転位上にない TiC 粒子間距離はほとんど同じだったにも関わらず、予加工材では無加工材よりも TiC 粒子による硬さの上昇量が小さくなった。この理由は、TiC 粒子の平均粒子間距離と転位間距離が近かったことによると考えられる。

参考文献

- [1] R.D.K. Misra, H. Nathania, J.E. Hartmann, F. Siciliano, Microstructural evolution in a new 770MPa hot rolled Nb-Ti microalloyed steel, *Mater. Sci. Eng. A* 394 (2005) 339-352.
- [2] C.Y. Chen, C.C. Chen, J.R. Yang, Microstructure characterization of nanometer carbides heterogeneous precipitation in Ti-Nb and Ti-Nb-Mo steel, *Mater. Charact.* 88 (2014) 69-79.
- [3] F. Perrard, P. Donnadieu, A. Deschamps, P. Barges, TEM study of NbC heterogeneous precipitation in ferrite, *Philos. Mag.* 86 (2006) 4271-4284.
- [4] M. Nöhrer, W. Mayer, S. Primig, S. Zamberger, E. Kozeschnik, H. Leitner, Influence of deformation on the precipitation behavior of Nb(CN) in austenite and ferrite, *Metall. Mater. Trans. A* 45 (2014) 4210-4219.
- [5] N. Maruyama, M. Sugiyama, T. Hara, H. Tamehiro, Precipitation and phase transformation of copper particles in low alloy ferritic and martensitic steels, *Mater. Trans., JIM* 40 (1999) 268-277.
- [6] A. Dechamps, M. Militzer, W. J. Poole, Precipitation kinetics and strengthening of a Fe-0.8wt%Cu Alloy, *ISIJ Int.* 41 (2001) 196-205.
- [7] J. Takamura, I. Takahashi, M. Amano, Lattice defects in deformed low carbon steels and the annealing stage, *Trans. ISIJ* 9 (1969) 216-221.
- [8] Y. Kobayashi, J. Takahashi, K. Kawakami, *Acta Mater.* 176 (2019) 145-154.
- [9] K. Nakashima, Y. Fujimura, H. Matsubayashi, T. Tsuchiyama, S. Takaki, Yielding behavior and change in dislocation substructure in an UltraLow carbon martensitic steel, *Tetsu-to-Hagané*, 93 (2007), 459-465.
- [10] S. Takaki, K.-L. Ngo-Huynh, N. Nakada, T. Tsuchiyama, Strengthening mechanism in ultra low carbon martensitic steel, *ISIJ International* 52 (2012) 710-716.
- [11] T. Masuda, S. Hirosawa, Z. Horita, K. Matsuda, Experimental and computational studies of competitive precipitation behavior observed in microstructures with high dislocation density and ultra-fine grains, *Mater. Sci. Forum* 706-709 (2012) 1787-1792.
- [12] M. K. Miller, A. Cerezo, M.G. Hetherington, G.D.W. Smith, *Atom Probe Field Ion Microscopy*, Oxford University Press, Oxford, 1996.
- [13] A. Cerezo, L. Davin, Aspects of the observation of clusters in the 3-dimensional atom probe, *Surf. Interface Anal.* 39 (2007) 184-188.
- [14] J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Kobayashi, Origin of hydrogen trapping site in vanadium carbide precipitation strengthening steel, *Acta Mater.* 153 (2018) 193-204.
- [15] N. Fujita, H.K.D.H. Bhadeshia, Precipitation of molybdenum carbide in steel: multicomponent diffusion and multicomponent capillary effects, *Mater. Sci. Tech.* 15 (1999) 627-634.
- [16] 宮崎亨、まてりあ 53 (2014) 363-369.

- [17] H.I. Aaronson, J.K. Lee, The kinetic equations of solid-solid nucleation theory, in: H.I. Aaronson (Ed.), Lectures on the theory of phase transformations, TMS-AIME, New York, 1975, pp.83-115.
- [18] A. Vehanen, P. Hautojärvi, J. Johansson, J. Yli-Kauppila, P. Moser, Vacancies and carbon impurities in α -iron: Electron irradiation, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 762-780.
- [19] D. Kalish, M. Cohen, Structural changes and strengthening in the strain tempering of martensite, *Mater. Sci. Eng.* 6 (1970) 156-166.
- [20] M. Peet, S.S. Babu, M.K. Miller, H.K.D.H. Bhadeshia, Three-dimensional atom probe analysis of carbon distribution in low-temperature bainite, *Scripta Mater.* 50 (2004) 1277-1281.
- [21] M. Maalekian, E. Kozeschnik, A thermodynamic model for carbon trapping in lattice defects, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry (CALPHAD)* 32 (2008) 650-654.
- [22] J. Wilde, A. Cerezo, G.D.W. Smith, Three-dimensional atomic-scale mapping of a Cottrell atmosphere around a dislocation in iron, *Scripta Mater.* 43 (2000) 39-48.
- [23] R.G.A. Veiga, M. Perez, C.S. Becquart, C. Domain, Atomistic modeling of carbon Cottrell atmospheres in bcc iron, *J. Phys.: Condens. Matter.* 25 (2013) 025401.
- [24] J.D. Robson, Modelling the overlap of nucleation, growth and coarsening during precipitation, *Acta Mater.* 52 (2004) 4669-4676.
- [25] T. Tarui, N. Maruyama, H. Tashiro, Cementite decomposition in high carbon steel wires, *Tetsu-to-Hagané* 91 (2005) 265-271.
- [26] J.D. Robson, H.K.D.H. Bhadeshia, Modelling precipitation sequences in power plant steels Part I - Kinetic theory, *Mater. Sci. Tech.* 13 (1997) 631-639.
- [27] E. Orowan, *Internal Stresses in Metals and Alloys*, Inst. Metals, London, 1948, pp. 451.
- [28] T.J. Koppelaar, D. Kuhlmann-Wilsdorf, The effect of prestressing on the strength of neutron-irradiated copper single crystals, *Appl. Phys. Lett* 4 (1964) 59-61.
- [29] A.J.E. Foreman and M.J. Makin, Dislocation movement through random arrays of obstacles, *Can. J. Phys.* 45 (1967) 511-517.
- [30] A.J.E. Foreman and M.J. Makin, Dislocation movement through random arrays of obstacles, *Philos. Mag.* 14 (1966) 911-924.

第七章 フェライト鋼中微細 TiC 析出物および NbC 析出物の粒子組成の定量

7.1. 緒言

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 析出物について析出挙動や析出強化能を調べた。それらの析出物は、析出初期においては、サイズとともに結晶構造や化学組成も変化する可能性がある。析出物の化学組成を知ることは合金組成設計のためばかりでなく、より詳しい析出挙動の理解や析出制御のためにも重要である。加えて、MC 析出物 (M=Ti, Nb, V など) を含む鋼は水素トラップ能が高いことが実験的に示されており、水素脆化抑制の観点からも活用が期待される。第一原理計算によっていくつかのトラップサイトおよびエネルギーが予測されており[1, 2]、アトムプローブを用いた実験により、NaCl 型の整合炭化物析出物の整合界面上の C 原子空孔が深いトラップサイトであることが報告されている[3, 4]。したがって、本章では鋼中の微細な MC 析出物の組成を調べる。

MC における C 組成比、すなわち原子数比 $C/(C+M)$ は、化学量論組成では 0.5 である。C-Ti および C-Nb 二元系状態図においては、C 組成比が 0.5 より低い広い領域において、NaCl (B1) 構造で規則または不規則の C 格子位置に原子空孔 (C 原子空孔) を含む MC (M=Ti, Nb) 単相で存在することが X 線回折により確認されている[5-8]。しかしながら、Wei と Tsuzaki は、ThermoCalc 計算でフェライト中の TiC 析出物にはほとんど C 原子空孔は存在しないと予想した[9]。この計算は Fe と平行したバルク TiC 相の熱平衡を計算したものであり、鋼中のナノメートルサイズの TiC 析出物の場合においては、表面エネルギーの効果が析出物の自由エネルギーに大きく影響するため、計算結果が必ずしも正しいわけではない。実際に、Courtois らは透過電子顕微鏡の電子エネルギー損失分光 (transmission electron microscopy -electron energy loss spectroscopy: TEM-EELS) を使って、6nm サイズの Nb(C,N)析出物の組成 $(C+N)/(C+N+Nb)$ が約 0.46 であることを示した[10]。また、アトムプローブを用いて高強度低合金鋼中の NbC, Nb(C,N), (Ti,Mo)C, (Ti,Nb)C 析出物またはクラスタの組成を調べた結果が報告されている[11-17]。Danoix らは Nb-C-N モデル鋼の 600°C 時効熱処理の初期において C 原子数が Nb 原子数よりも約 2.8 倍多い“isostructural diffuse atmospheres”が生成することを報告している[11]。対照的に Breen らは Nb-C-N 鋼の析出初期に $(C+N)/(C+N+Nb)$ の比が 0.5 よりもかなり小さい Nb(C,N) “ナノ析出物”を報告している[12]。同様に、半径数ナノメートルの析出物における $C/(C+Ti+Mo)$ および $C/(C+Ti+Nb)$ 比は 0.5 よりもかなり小さく[13-17]、一方でより小さな“ナノクラスタ”では C 組成比が 0.5 よりも大きなものが報告されている[14]。

TiC のアトムプローブ測定における解析では、マスペクトルの 24Da ピークに C 由来と Ti 由来のイオンのオーバーラップ (Peak overlap) があり、通常 C ではなく Ti と同定されるため、 $C/(C+Ti)$ 組成比は実際の比よりも低めに決定されることが多いが、より正確に $C/(C+Ti)$ 組成比を求めるためには TiC 粒子毎に Peak deconvolution が必要である[18]。この場合には同位体存在比の少ない同位体のイオン数を使って求めるため、統計的に信頼のおける Peak deconvolution を行うためにはある程度の粒子構成原子のイオン数が必要であり、微細な粒子一つずつにおいてこれを行うことは難しい。さらに、アトムプローブ測定の検出効率は一般に 0.5 以下であるため、ナノサイズの構成原子数の少ない粒子の検出組成には統計誤差が問題となる[18]。これらの実験的な制約、難しさにより、ナノサイズの MC 粒子の C 組成比のサイズ依存性は現在も未解明となっている。

炭化物のアトムプローブ測定においては、一つのパルスから同時に複数のイオンが蒸発することによりディレイライン検出器に同時に到着 (Multi-hit event) し、それらを検出器で分離できず一つのイオンと数えてしまう現象 (パイルアップ効果) [19]により、C の数え落とし “Detection loss” が顕著に生じることが報告され、Thuvander らおよび Angseryd らはより正確な C 濃度を見積る補正方法として ^{13}C -method を提案した[20, 21]。Thuvander らはまた、アトムプローブ装置の飛行軌道にグリッドを挿入すること

により、イオンを間引いて検出器への同時到着頻度を減少させることで、検出 C 濃度が上昇することを報告している[23, 24]。また、MC の蒸発電界はフェライト母相に比べてかなり高いため[20, 25]、針試料表面において曲率半径の小さい領域となり、原子マップ上では Local magnification effect により測定方向に対して垂直な方向に広がりやすい[19]。その場合、原子マップにおいて粒子の構成原子が本来の母相の位置まで広がり、母相の構成原子は粒子内に位置ずれを起こす原子位置のアーティファクトが生じる[12, 16]。サイズが数 nm の析出物について、Local magnification を起こした状態から本来の析出物の組成を決定する補正方法が提案されている[16, 26]。しかしながら、さらに小さいサイズのクラスタではその補正方法は適用できず、したがって本研究では析出物とクラスタは区別せず、母相原子すなわち Fe を考慮せずに C/(C+M)組成比を扱うこととする。また第三章で述べた固溶 C 濃淡アーティファクトも C の組成決定を阻害する可能性がある[27, 28]。

本研究の目的は、アトムプローブを用いて、フェライトの等温時効熱処理によりサイズを変化させた TiC 析出物および NbC 析出物の C 組成比の粒子サイズ依存性を調べることである。C 組成比の決定のために、イオンの飛行軌道収差 (Trajectory aberration)、C の数え落とし (Detection loss)、マススペクトルにおけるイオンの Peak overlap を考慮する。またナノメートルサイズの粒子の検出 C 組成比の統計誤差を小さくするため、最新の検出効率の高い (約 0.8) アトムプローブ装置も適用する。フェライト中の微細な TiC および NbC 析出物の C 組成比に影響する因子について定性的に考察する。

7.2. 実験方法

第四章で作製したフェライト単相の C-Ti 鋼および Ti をほぼ同じ原子濃度の Nb に置き換えた化学組成 Fe-0.03C-0.18Nb-0.2Mn-3 mass%Al (Fe-0.15C-0.10Nb-0.2Mn-6 at%Al) を有する鋼 (C-Nb 鋼と呼ぶ) の二種のモデル鋼を用いた。いずれも溶体化熱処理後 580 °C において 0.25-512 h 等温時効熱処理により析出物のサイズを変化させた。図 7-1 に、C-Ti 鋼および C-Nb 鋼の 580 °C 512 h 時効材の TEM 明視野像、暗視野像、電子回折図形を示す。C-Ti 鋼は $[011]_{\alpha}$ 入射、C-Nb 鋼は $[012]_{\alpha}$ 入射で撮影し、いずれも回折図形に円で示す析出物の 200 スポットを用いて暗視野像を観察した。両鋼において析出物はフェライト (α) と Baker-Nutting の結晶方位関係を有する板状形状をしており、長さは約 10 nm、幅は数 nm であった。析出物はほぼ均一に分散しており、また第四章に示した通り、本鋼の時効による析出物粒子個数密度の変化は典型的な均一核生成成長の挙動を示したものである。

本実験では、検出効率約 0.35 の広角 3DAP およびイオン検出効率の高い (約 0.8) LEAP 5000 XS を用いて測定を行った。広角 3DAP では試料温度 65 K、パルス電圧比 20%-25%、パルス周波数 20 kHz の条件で C-Ti 鋼および C-Nb 鋼を測定した。LEAP5000XS では試料温度 70 K、パルス比 20%-25%、パルス周波数 250-500 kHz の条件で C-Ti 鋼を測定した。広角 3DAP と LEAP5000XS とでは試料の表示温度の測定位置が異なるため、実際の針試料温度がなるべく等しくなるように設定温度を選択した。

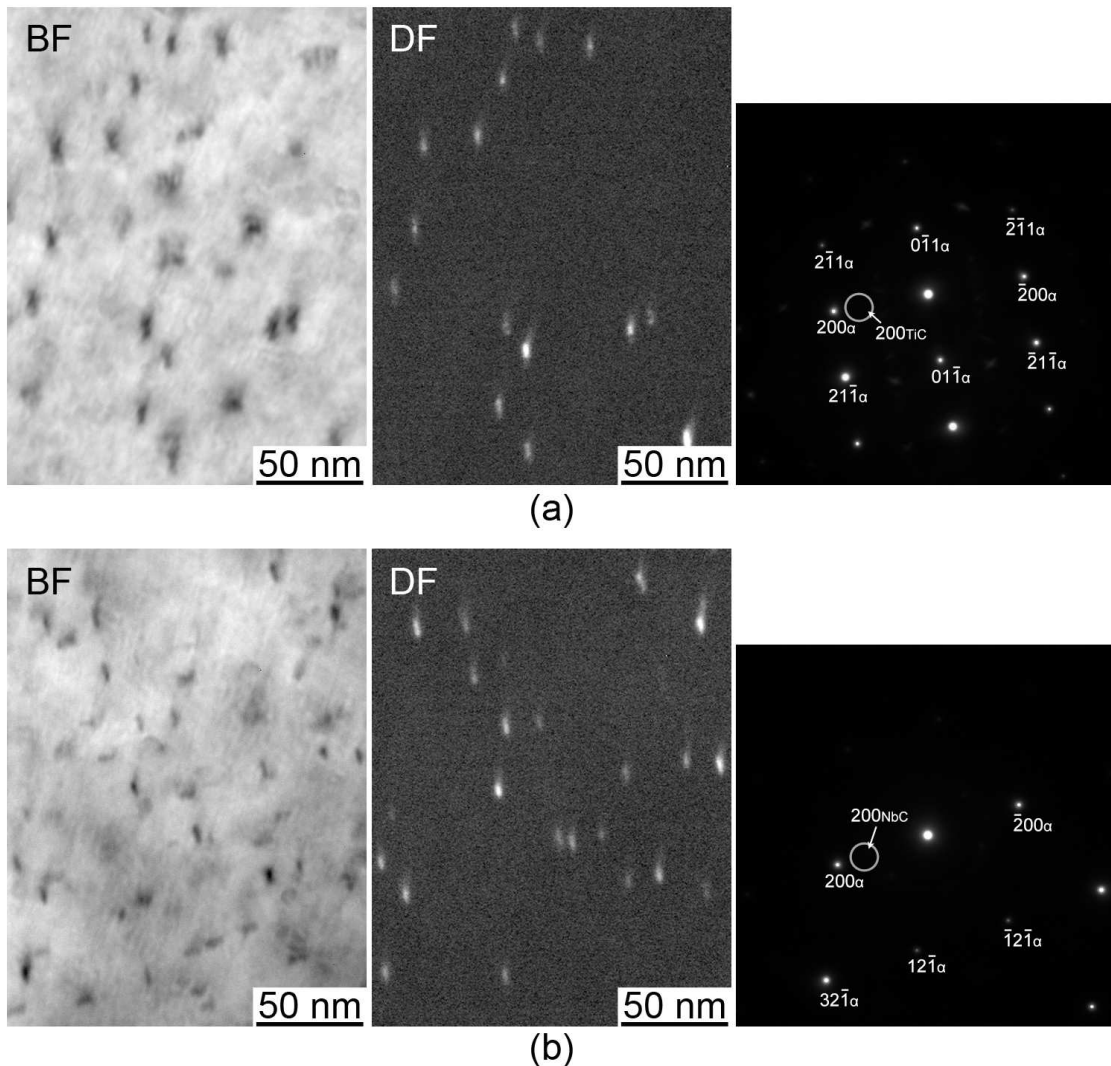


図 7-1 (a) C-Ti 鋼 および (b) C-Nb 鋼の 580 °C 512 h 時効材の TEM 明視野像 (BF)、暗視野像 (DF)、電子回折図形 [29]

7.3. TiC および NbC 粒子の C 組成比の粒子サイズ依存性 (peak deconvolution 前)

広角 3DAP での測定で得られたマススペクトルにおいて、6, 6.5, 12, 13 Da を C 単原子イオン、18, 18.5, 36 Da を C₃ 分子イオンと同定した。C-Nb 鋼においては 24, 25 Da を C₂ 分子イオンとし 23.25, 31, 46.5 を Nb イオンと同定した。24.5 Da にピークは見られなかったことから、24 Da は C₄²⁺でなく主に C₂⁺であることがわかる[30]。C-Ti 鋼においては、第四章で述べた通り、マスアサインメントの第一ステップとして 15.3, 15.7, 16, 16.3, 16.7, 23, 23.5, 24, 24.5, 25 Da を Ti イオンと同定した。上記の C-Nb 鋼や VC 析出鋼 [4]の結果を参考に、C₄²⁺は少ないと考えここでは無視した。稀に 30 Da にピークが見られることがあり、その場合 TiC 複合イオンとした。他の複合イオンは観察されなかった。なお、いくつかの大きな TiC 粒子について、後に 24 Da と 25 Da の peak deconvolution を行う。

図 7-2 に、広角 3DAP で測定し第四章で行った粒子解析により得られた(a) TiC および(b) NbC 粒子の粒子サイズに対する C/(C+Ti)および C/(C+Nb) (C 組成比、原子個数で計算)を示す (白丸)。いずれも、粒子サイズが 10000 原子を超えると C 組成比はほぼ収束しているのに対し、粒子サイズが小さいときは C 組成比が大きくばらついている。TiC 粒子では、サイズ順に約 30 粒子毎に計算した C 組成比の平均値

と標準偏差を図 7-2(a)に同時に示した(塗りつぶしのひし形)。C 組成比の平均値は粒子サイズが 200 原子以上ではほぼ一定であったが、それ以下では徐々に低下した。しかしながらその確からしさは、個々の粒子の C 組成比が大きくばらついているため充分とは言えない。NbC 粒子では、TiC 粒子よりも観察粒子数が少ないが、同様にサイズ順に 15-16 粒子毎に C 組成比の平均値と標準偏差を計算し、図 7-2(b)に示した。NbC 粒子では粒子サイズに依らずほぼ一定の C 組成比を示した。観察された C 組成比は粒子の構成原子数が約 10000 原子では収束し、そのときの値は TiC では 0.38 ± 0.01 であり、NbC では 0.45 ± 0.05 であった。この時点では peak deconvolution をまだ行っていないため、TiC 粒子については C 組成比を少なく見積もっている。

TiC および NbC 粒子のいずれも、構成原子数 200 原子および 10000 原子は球換算直径において約 1.5 nm および約 5 nm に対応する。第四章に示した C-Ti 鋼の原子プローブ観察結果では、平均 TiC 粒子直径が約 2 nm よりも大きい等温時効材には板状の TiC 粒子が見られたが、それよりも小さい段階の等温時効材では不定形の TiC 粒子が観察された。図 7-2 において TiC 粒子直径の平均値が低下し始めるサイズ領域は TiC 粒子が板状から不定形に変化する領域に対応した。

上記の結果を基に、本章では①球換算直径 5 nm 以上 ②5 nm 未満に分けてさらに議論する。①においては Peak deconvolution を行うことにより C 組成比を定量する。C 組成比に影響するものとして、C イオンと M イオンの飛行軌道収差 (Trajectory aberration) の違い、および C の検出器における数え落とし (Detection loss) についても検討した。

②においては、1.5 nm 以下の TiC 粒子において C 組成比の平均値が低下する傾向が見られたが、観察された C 組成比のばらつきが大きいため、サイズが小さくなるにつれ C 組成比が実際に低下することが確からしいと言い切れなかった。しかしながら、もし原子プローブ測定の検出効率が向上すれば、小さい粒子で顕著となる組成の統計誤差を小さくすることができるので、サイズ変化をよりとらえやすくなるはずである。7.5 節では検出効率の高い最新の原子プローブ装置を用い統計誤差を小さくする試みを行い、非常に小さい TiC 粒子における C 組成比の定量について述べる。

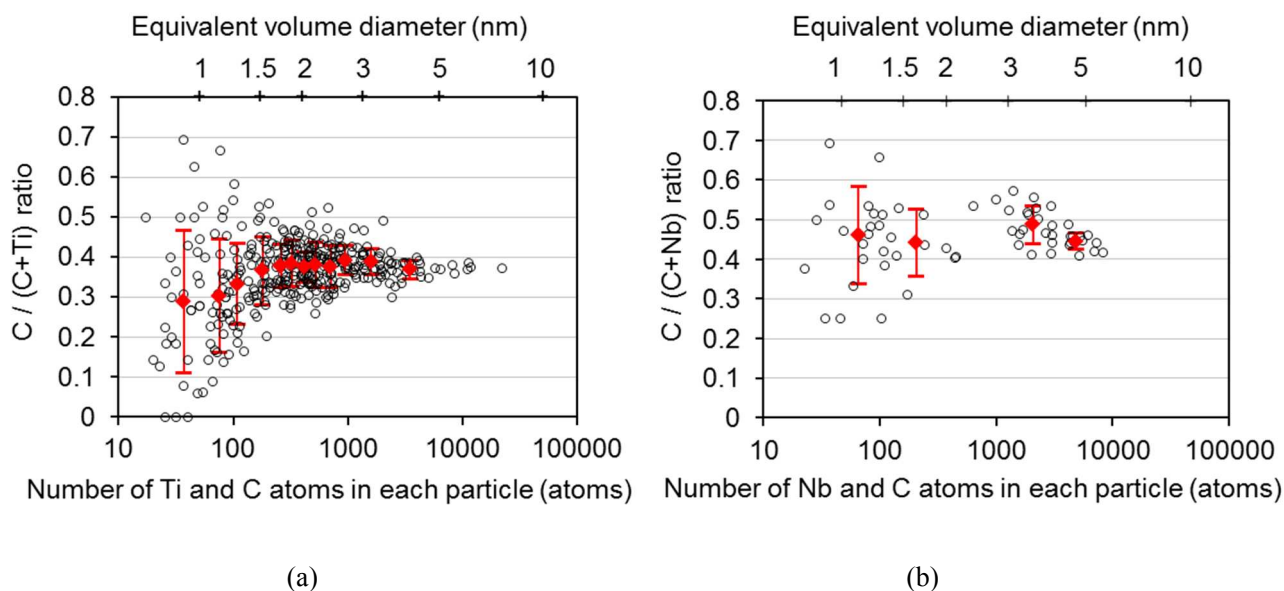


図 7-2 (a) TiC および(b) NbC 粒子の粒子サイズに対する C 組成比の広角 3DAP による測定結果(白丸) および平均値 (赤) 横軸の各粒子における溶質原子の個数は観察原子個数を検出効率 (0.35) で除した値 [29]

7.4. 換算直径 5 nm 以上の TiC および NbC 粒子の C 組成比

7.4.1. イオンの飛行軌跡の違いに起因する誤差の検討

図 7-3 に、580 °Cにおいて 512 h 等温時効した C-Ti 鋼の原子マップを示す。TiC 相の蒸発電界はフェライト相のそれよりも高いため[20, 25]、Local magnification effect により TiC 粒子はアトムプローブの測定方向に垂直方向に引き伸ばされている。さらに、C 原子の分布をみると、垂直方向に広がる程度が Ti 原子よりも大きい。これは Ti イオンよりも C イオンのほうが trajectory aberration が大きいことに起因する。また、C 原子が析出物の測定方向後ろ側に尾を引くように観察される場合がある。この C 分布は析出物の前方には現れないことから、C の遅延蒸発現象が母相に渡って起きている可能性がある。図 7-3(b) には、図 7-3(a)に赤の矢印で示した最も大きな析出物の周囲を切り出した原子マップを示す。C 原子の分布は Ti 原子の分布よりもわずかに外側まで広がっており、これは位置ずれのアーティファクトと考えられる。図 7-3(b)の領域内の C および Ti の原子数は図に示した通りであり、C 組成比は $3048/(3048+4890) = 0.384$ と求まる。しかしながら、この領域内には母相の固溶原子も含まれてしまう。図 7-3(c)には、クラスタ解析を $D_{max} = 1.0$ nm の条件で行い抽出されたクラスタ構成原子の原子マップである。C 組成比は $2889/(2889+4842) = 0.374$ である。図 7-3(b)および(c)の比較により、本研究でクラスタ解析により決定される C 組成比は、実際よりもわずかに低く見積もられる可能性がある。しかしながら、その誤差は直径 5nm 以上の TiC 粒子においては組成比にして高々0.01 である。この誤差の大きさは、次節に示す Peak deconvolution により補正された C 組成比の粒子毎の違いよりも小さいため、その影響は小さい。

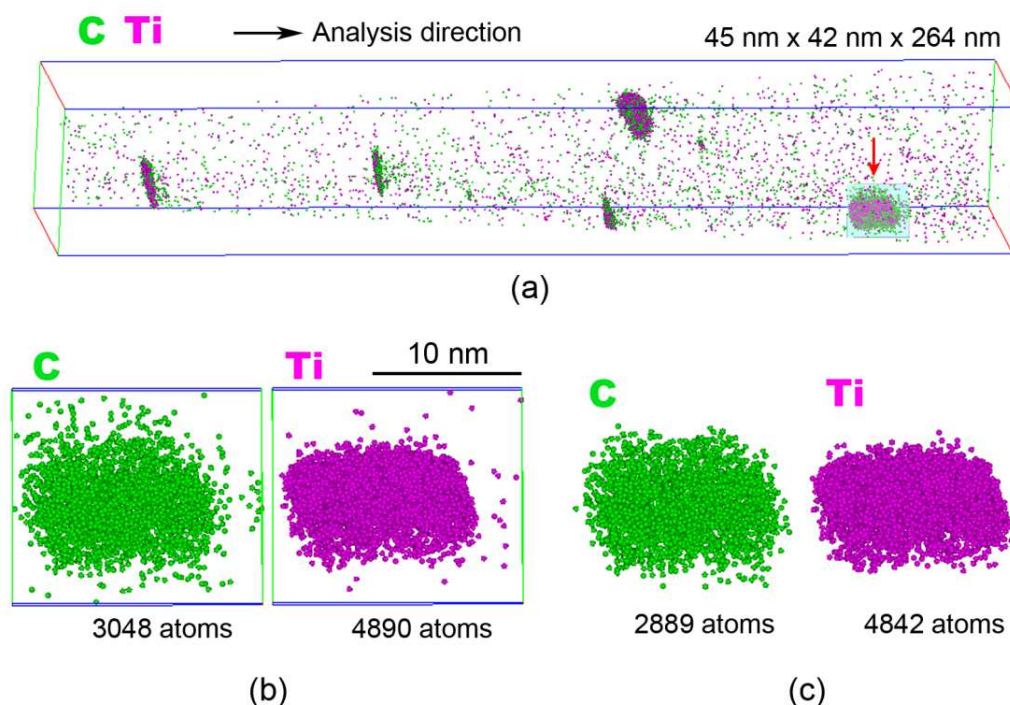


図 7-3. (a) C-Ti 鋼 580 °C 512 h 等温時効材の原子マップ (b) (a)に矢印で示した析出物の周囲を切り出し拡大した原子マップ (c) (b)に対してクラスタ解析を行ったもの [29]

7.4.2. 数え落としの検討および Peak deconvolution

ディレイライン検出器でのパイルアップ効果によりイオンの一部が数え落とされる（検出されない）問題が報告されている。質量電荷比が同じ複数のイオンが検出器の近い位置に同時到着することで引き起こされる。特に、バルクの炭化物のアトムプローブ測定において、C イオンの数え落としが顕著に起きることが報告されている[20]。本実験のアトムプローブ測定においては、C の単原子イオン C^{2+} および C^+ がほとんどであるため、6 Da および 12 Da における C イオンの数え落としを検討する。 ^{13}C に比べて ^{12}C の同位体存在比が圧倒的に高いため、C の数え落としは ^{12}C イオンのほうに高い頻度で生じる。Thuvander らにより提案された方法に倣い、 ^{12}C イオンと ^{13}C イオンの比を自然の同位体比と比較することで、 ^{12}C イオンの検出器における数え落としの程度を見積もった。なお頻度の低い ^{13}C イオンの数を使うため、マススペクトルからのバックグラウンドノイズを正しく見積もり除くことが重要であることも述べられている[20]。図 7-4 に、図 7-3(c) の Maximum separation method により切り出した TiC 粒子を含む領域のマススペクトルを示す。Maximum separation method のパラメータ D_{sur} と E (Erosion) は溶質原子として選択した元素以外を粒子の構成原子として含めるかどうかを決定するパラメータであり、距離 D_{sur} は D_{max} によりクラスタ構成原子と判定された溶質原子（本実験では Ti または Nb、および C）からこの距離以内にある他の原子をクラスタ内に取り込み、距離 E は D_{sur} により取り込まれた原子のうちクラスタの外側からこの距離以内にある原子をクラスタから除外する[31]。 D_{sur} を D_{max} と等しくし、かつ Erosion は使用しないことで、粒子付近にある粒子の溶質元素以外の原子やバックグラウンドノイズも含めて、領域を切り出しバックグラウンドノイズを見積もった。図 7-4 において、バックグラウンドノイズは 0.1 Da あたりに 1 カウント以下だった。これは粒子の構成原子数に対して非常に小さいため、以降の評価はバックグラウンドを差し引くことなく行った。

統計誤差を減らすため、図 7-2 (a) に示した最も大きな TiC 粒子 4 つ（球換算直径 5 nm 以上）を選択し、マススペクトルの解析を行った。表 7-1 に、Ti および C 原子に関する各質量電荷比の検出イオンの数を示す。6 Da ($^{12}C^{2+}$) と 12 Da ($^{12}C^+$)、および 6.5 Da ($^{13}C^{2+}$) と 13 Da ($^{13}C^+$) の合計イオン数はそれぞれ 6769 と 71 であり、これは $^{12}C:^{13}C$ の天然同位体比 98.93:1.07 [21] に近い。したがって、本実験で使用したディレイライン型検出器付きの広角 3DAP においては TiC 粒子中の C の数え落としはほとんど生じていないと考えられる[32]。ここで、各粒子および合計のどちらで見ても、6.5 Da のイオン数は 6 Da のイオン数から予想されるより少なめであり、13 Da のイオン数は 12 Da のイオン数から予想されるよりも多めである。13 Da のイオンが多めに観察された例は過去に報告されており、 CH^+ イオンの生成が提案されている[30]。しかしながら、本実験結果では ^{12}C イオンの合計数（6 Da および 12 Da）と ^{13}C イオンの合計数（6.5 Da および 13 Da）との比は天然の同位体比とほぼ等しいため、原因不明ながら ^{12}C 原子のほうが ^{13}C 原子よりも 2 倍のイオンになりやすいことが疑われる。TiC 粒子同様に球換算直径約 5 nm の NbC 粒子についても C イオンの同位体比を調べ、C の数え落としはほとんどないと考えられた。より小さな粒子では、統計的に信頼性が低くなるため C の数え落としの評価は直接できなかったが、検出器における数え落としは原子の同時蒸発に由来するものであるため、より小さい粒子の方が頻度が高まるとは考えにくい。

表 7-2 に、表 7-1 に示したデータの 24 Da および 25 Da についての Peak deconvolution により得られた Ti および C_2 イオンの数を示す。Peak deconvolution は、 ^{48}Ti の同位体比は 73.72%、および $^{12}C^{12}C:^{12}C^{13}C = 97.79:2.20$ 、の仮定で、各粒子および 4 粒子の合計についてそれぞれ行った。

表 7-3 に、4 つの TiC 粒子について Peak deconvolution 前後の C 組成比を示す。Peak deconvolution 前の C 組成比は 0.38 ± 0.01 であり、Peak deconvolution 後の C 組成比は 0.40 ± 0.02 であった。Peak deconvolution により C 組成比のばらつきが大きくなった。これは、存在比の低い同位体を使ったことにより誤差が大きくなったためである。したがって、本実験では TiC 粒子の C 組成比は 0.40 ± 0.02 と結論される。NbC 粒子の C 組成比は、図 7-2 で示したように約 5 nm 以上の粒子では 0.45 ± 0.05 に収束した。これらの結

果より、球換算直径 5 nm 以上の TiC および NbC 粒子のいずれにおいても C 組成比が 0.5 以下であることが示された。

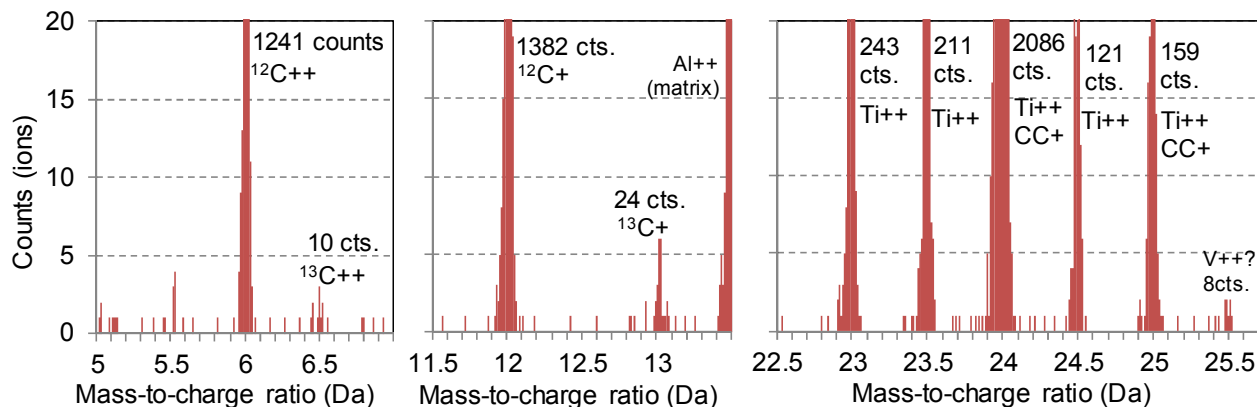


図 7-4. 図 7-3(c) の領域におけるマスペクトル バックグラウンドノイズの量を見積もるためリニアスケールで表した [29]

表 7-1. 最も大きな TiC 粒子 4 つについての Ti および C 原子に関する各質量電荷比の検出イオン数 [29]

m/q (Da)	Species	Number of ions				Total
		Particle 1	Particle 2	Particle 3	Particle 4	
6	$^{12}\text{C}^{++}$	1241	817	549	848	3455
6.5	$^{13}\text{C}^{++}$	10	5	3	4	22
12	$^{12}\text{C}^+$	1382	591	830	511	3314
13	$^{13}\text{C}^+$	24	9	12	4	49
15.3	$^{46}\text{Ti}^{+++}$	161	81	144	84	470
15.7	$^{47}\text{Ti}^{+++}$	160	87	107	70	424
16	$^{48}\text{Ti}^{+++}$	1517	786	1005	751	4059
16.3	$^{49}\text{Ti}^{+++}$	86	53	63	49	251
16.7	$^{50}\text{Ti}^{+++}$	94	54	69	40	257
18	$^{12}\text{C}_3^{++}$	65	38	42	25	170
18.5	$^{12}\text{C}_2\ ^{13}\text{C}^{++}$	3	2	1	0	6
23	$^{46}\text{Ti}^{++}$	243	135	83	133	594
23.5	$^{47}\text{Ti}^{++}$	211	106	75	105	497
24	$^{48}\text{Ti}^{++}$ or $^{12}\text{C}_2^+$	2086	1130	768	1107	5091
24.5	$^{49}\text{Ti}^{++}$	121	56	53	72	302
25	$^{50}\text{Ti}^{++}$ or $^{12}\text{C}^{13}\text{C}^+$	159	74	57	58	348
30	$^{48}\text{Ti}^{12}\text{C}^{++}$	4	2	11	1	18
36	$^{12}\text{C}_3^+$	8	6	5	3	22

表 7-2. 表 7-1 の各粒子において 24 Da および 25 Da のピークの Peak deconvolution により得られた Ti および C₂ イオンの数 [29]

m/q (Da)	Speices	Number of ions				Total
		Particle 1	Particle 2	Particle 3	Particle 4	
24	⁴⁸ Ti ⁺⁺	2057	1035	751	1027	4870
24	¹² C ₂ ⁺	29	95	17	80	221
25	⁵⁰ Ti ⁺⁺	158	72	57	56	343
25	¹² C ¹³ C ⁺	1	2	0	2	5

表 7-3. Peak deconvolution 前後の C 組成比 [29]

	C/(C+Ti)				Total
	Particle 1	Particle 2	Particle 3	Particle 4	
before deconvolution	0.374	0.379	0.389	0.370	0.377
after deconvolution	0.380	0.416	0.397	0.404	0.396

7.4.3. 鋼中 TiC および NbC 粒子の C 組成比が 0.5 より小さいことについての考察

Ti-C 二元系状態図では 600 °C において C 組成比 0.37–0.49 の範囲の TiC 相が存在する[5]。他の文献ではより広く 0.33–0.5 の範囲で存在するとされるものもある[6]。Nb-C 二元系状態図では 580 °C において C 組成比 0.42–0.50 の範囲で NbC 相が存在する[7]。したがって、Ti-C および Nb-C の二元系においては C 組成比が 0.5 より低い MC 相が存在する。

しかしながら、ThermoCalc (database: TCFE8) による計算結果では、本モデル鋼組成の Fe-Ti-C 系および Fe-Nb-C 系では TiC および NbC 相の C 組成比はほぼ 0.5 となった。表 7-4 に、ThermoCalc による計算結果を示す。また、計算結果では TiC 相には Fe はほとんど含まれないが、NbC 相には Fe が Nb を置換して数%含まれるとされる。計算結果とは異なり、本実験結果の TiC および NbC 粒子の C 組成比は 0.5 よりもだいぶ低い。また、もし Fe 原子が M 原子 (Ti および Nb) を置換していた場合は、実際の C/(C+M) 組成比は実験で調べた C/(C+Ti) および C/(C+Nb) よりもさらに低いことになる。

サイズ 5 nm 以上の Nb(C,N)粒子についての実験結果は、TEM を用いて行った Courtois らの結果 (C+N)/(C+N+Nb) ~0.46 [10]に近いものだった。この実験結果が ThermoCalc 計算結果と異なった理由として、熱力学データベースが未完全である可能性に加え析出物サイズが小さいため表面の効果が作用した可能性考えられる。TiC および NbC 析出粒子の C 組成比が熱平衡状態よりも低くなる理由として、①粒子サイズが小さいため、体積自由エネルギーに比べて界面エネルギーのほうが支配的となり、粒子の化学組成が熱平衡状態からずれるため[33]、②フェライト母相とのミスフィットを小さくするための 2 つが推測される。MC 析出物とフェライト母相との整合の結晶方位関係は(100)_{MC}//(100)_{ferrite} and [011]_{MC}//[001]_{ferrite} であり、整合面における格子サイズは TiC および NbC のほうがフェライトよりもそれぞれ 6.8% および 10.3%大きく[34, 35]、微細な MC 粒子には圧縮場が導入される。これを緩和するため、C 原子空孔が導入され、フェライト母相とのミスフィットを小さくしたとの可能性が考えられる[5, 36, 37]。圧縮場が影響し、フェライト母相とのミスフィットを小さくするために多量の C 原子空孔が導入された可能性が考えられる[4]。

表 7-4. 本研究で用いたモデル鋼の 580 °C における TiC および NbC 相の組成の ThermoCalc (database: TCFE8) による計算結果 [29]

Phase	C	Ti	Nb	Fe	C/(C+M) ratio*
TiC in C-Ti steel	0.50	0.50	-	7.7×10^{-5}	0.50
NbC in C-Nb steel	0.50	-	0.47	0.036	0.52

*Without considering Fe

7.5. 非常に小さな TiC 粒子 (5 nm 未満) の C 組成比

7.5.1. 高検出効率アトムプローブ装置による組成の統計誤差低減の試み

アトムプローブ測定においては、検出効率が低いこと (<1) に起因する検出原子数およびそれに由来する検出組成の統計誤差が生じる。非常に小さい粒子における検出組成の統計誤差を小さくするためには、より高検出効率での測定が好ましい。

検出効率の違いにより期待される統計誤差の違いについて、二項分布[18]から計算した。二種類の元素AおよびBからなるクラスタを検出効率の異なるアトムプローブ装置で測定したときの、検出組成の頻度分布を求めた。ここでは結果のみ述べることにし、実際の式および導出については、付録Aに示す。図7-5に、(a)構成原子数 $N=20$ 、Aの原子数 $N_A=10$ 、B原子数($N-N_A$)=10、および(b)構成原子数 $N=100$ 、A原子数 $N_A=50$ 、B原子数($N-N_A$)=50のクラスタを検出効率 (DE) が0.35、0.8、1で測定した場合の、検出原子数と検出組成の頻度分布をバブルチャートで描いた。ここでは、値は円の中心で、円の面積が頻度を示す。DEが1の場合は、常に全構成原子を検出し、組成は実組成の通り0.5となる。これに対してDEが0.8、0.35と小さくなると、検出される原子数が少なくなかつ分布が広がり、検出組成も実組成から外れた値になる確率が増加する。図7-6に、クラスタの実構成原子数と、統計誤差による検出組成の標準偏差の計算値との関係を示す。縦軸は図7-5で示した組成のばらつき具合に対応する。ここでは実組成 N_A/N を0.5とした場合を示しており、この場合標準偏差は最大となり、 N_A/N が0.5より大きいまたは小さい場合は、標準偏差はこれより小さくなる。実構成原子数が小さくなるほど、またDEが低いほど、検出組成の標準偏差が大きくなる。検出効率0.35に比べて0.8の場合のほうが統計誤差から生じる検出組成の標準偏差がかなり低くできることがわかる。

そこで、検出効率が広角 3DAP の約 2 倍と非常に高い (約 0.8) LEAP5000XS を用いて C-Ti 鋼の測定を行った。Maximum separation method [31]を用いた粒子解析において、Kolli らの方法[38]を基に選択したパラメータ D_{max} 、 N_{min} はそれぞれ 0.8–0.9 nm および 10–22 原子となり、広角 3DAP で用いた値と異なった。LEAP5000XS のほうが D_{max} が小さくなった理由は、検出効率が高いため、検出された原子同士の距離が近いためと考えられる。図 7-7 に、LEAP 5000 XS により観察された TiC 粒子の C 組成比の粒子サイズに対する C 組成比を示す (白丸)。時効時間に対する平均粒子サイズと粒子個数密度の変化は、広角 3DAP で測定した場合と LEAP5000XS で測定した場合とではほぼ一致していた。図 7-2(a)で示した場合と同様に、サイズ順に約 30 粒子毎に C 組成比の平均値と標準偏差を計算した結果を図 7-7 に同時に示した (塗りつぶしのひし形)。これを見ると、サイズが大きくなったときに C 組成比が収束する値は、検出効率の低い広角 3DAP で測定した場合とほぼ同じであった。また、粒子の球換算直径が 1.5 nm よりも小さくなったときの C 組成比の平均値の低下も、同様に見られた。一方で、検出効率が約 0.8 となったことで観察された C 組成比の標準偏差はかなり低下した。したがって、粒子サイズが小さくなると C 組成比のばらつきが急激に大きくなった主な原因は、図 7-6 に示した統計誤差によるものと考えられる。本実験結果により、C 組成比の平均値は球換算直径が 1.5 nm 以下では低下したことが示された。

ここで、図7-2(a)および図7-7で示した検出組成の実験値の析出物サイズ毎標準偏差と、図7-6の検出率由来の統計誤差による標準偏差とを比較すると、実験値の標準偏差の方が大きい。このことは、測定された析出物は単一の組成ではなく実際に幅を持っている可能性、または実際とは異なる別の要因で組成が変動した（測定時のアーティファクト等の）可能性等があることを意味する。

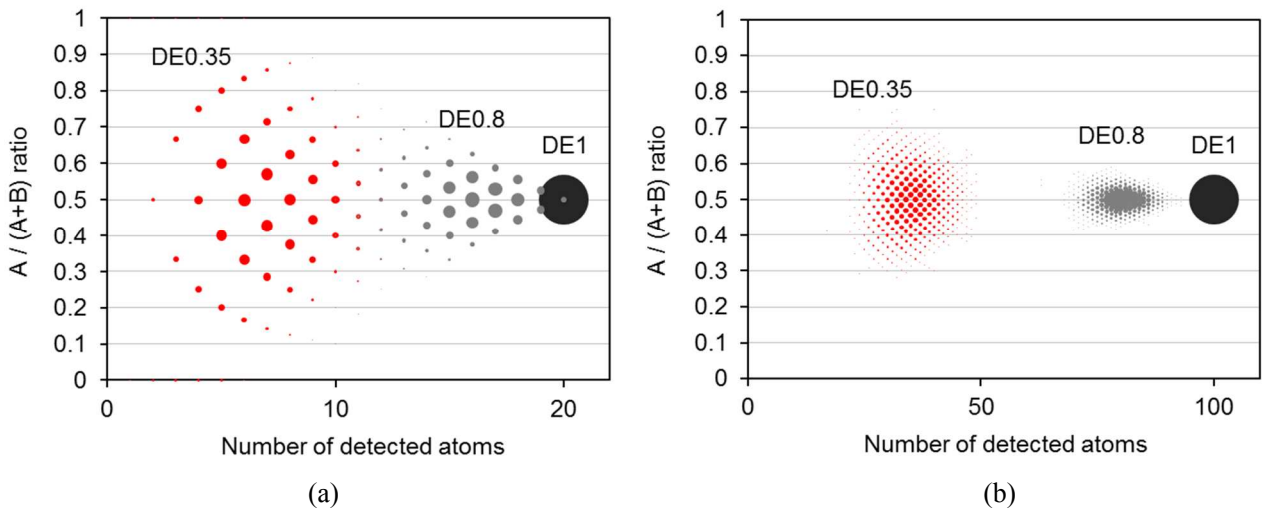


図 7-5. (a) 構成原子数 $N=20$ 、A の原子数 $N_A=10$ 、B 原子数 $(N-N_A)=10$ 、(b) 構成原子数 $N=100$ 、A 原子数 $N_A=50$ 、B 原子数 $(N-N_A)=50$ のクラスタを検出効率 (DE) が 0.35、0.8、1 で測定した場合の、検出原子数と検出組成の頻度分布 値は円の中心、円の面積は頻度を示す[29]

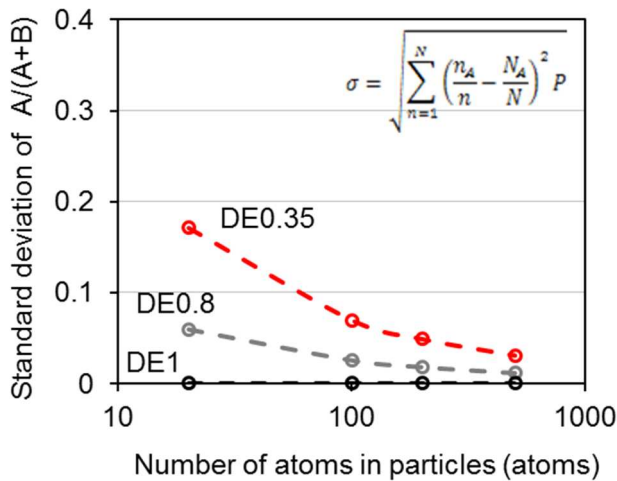


図 7-6. クラスタの実構成原子数と、統計誤差による検出組成の標準偏差の計算値との関係（実組成を 0.5 と仮定） [29]

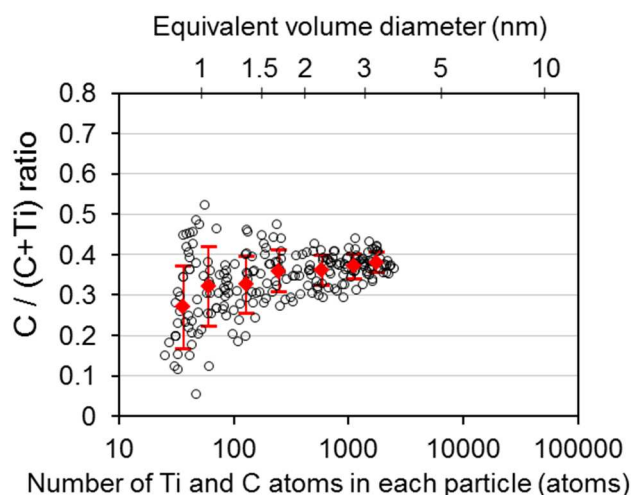


図 7-7. TiC 粒子の C 組成比の LEAP 5000 XS による測定結果 横軸の各粒子における溶質原子の個数は観察原子個数を検出効率 (0.8) で除した値 [29]

7.5.2. 炭素濃淡アーティファクトの影響

固溶 C のアトムプローブ測定においては、第三章に述べたように、結晶方位による見かけ上の炭素濃淡アーティファクトの問題があり、C 原子の Trajectory aberration が原因と考えられた[27]。この原因についてはアトムプローブ測定中の試料表面の C 原子の Field induced migration により引き起こされるという提案もなされている[28]。検出効率の異なる 2 つの装置において、ともに TiC 粒子サイズが 200 原子以下 (球換算直径約 1.5 nm 以下) のときに平均 C 組成比が低下した。図 7-8 に、LEAP5000XS を用いて観察した C-Ti 鋼の 580 °C, 0.5 h 時効材の観察方向から見た C 原子マップを示す。構成原子数が 200 原子以下の各 TiC 粒子の位置と C 組成比を原子マップに重ねて示した。200 ポールと 112 ポールとその近くにおいて C 原子の濃度が高くなっている。観察された TiC 粒子の C 組成比は、固溶 C 原子の濃化領域で高くなっている傾向が見られる。そこで、図 7-7 の全てのデータについて、図 7-8 に大きな丸で示すように C の濃化領域である 200, 112, 222 ポールの近くと、それ以外の領域との二つに分けた。図 7-9 に、二つの領域に分けたときの C 組成比の平均値と標準偏差を示す。この結果から、TiC 粒子サイズが 200 原子より小さいときに、固溶 C 原子の濃化領域ではそれ以外の領域よりも検出 C 組成比が高いことが示される。これは、図 7-2(a)および図 7-7 において平均 C 組成比が低下し始めるサイズと一致した。検出される C 組成比が結晶方位によって影響を受けるということは、検出 C 組成比には実際のものではない、測定に特有のアーティファクトを含んでいることになる。アトムプローブ測定中に、試料表面で TiC 粒子中の C 原子が抜け落ちて粒子の外まで Field induced migration した可能性が疑われる。しかしながら、その効果の大きさは実験からは決定できないため、構成原子数 200 原子 (球換算直径 1.5 nm) 以下の非常に小さな TiC 粒子の C 組成比の実際の変化を本実験で決定することができなかった。一方で、それより大きな構成原子数 200 原子以上の粒子では、炭素濃淡アーティファクトの影響をほとんど受けなかった。これより、球換算直径 1.5 から 5 nm の TiC 粒子の C 組成比は一定であると結論される。直径 1.5 nm より小さい TiC 粒子についても母相と整合している析出物と考えられるため、本研究で考察したように、格子定数を小さくしてフェライト母相とのミスフィットを小さくする機構が働くならば、TiC 析出物中に C 原子空孔が存在するものと考えられる。

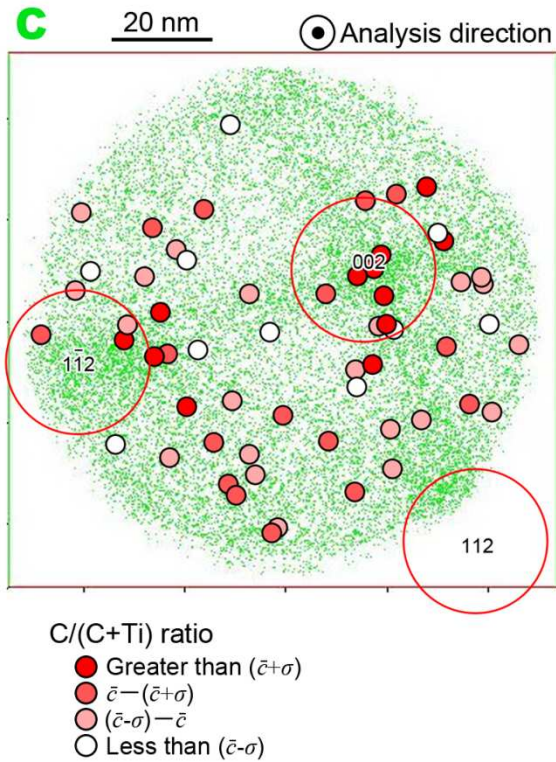


図 7-8. LEAP5000XS を用いて観察した C-Ti 鋼の 580 °C、0.5 h 時効材の測定方向から見た C 原子マップ。小さな丸はクラスタの観察された場所、 \bar{c} と σ は図 7-7 におけるそれぞれ平均 C 組成比と標準偏差を示す [29]

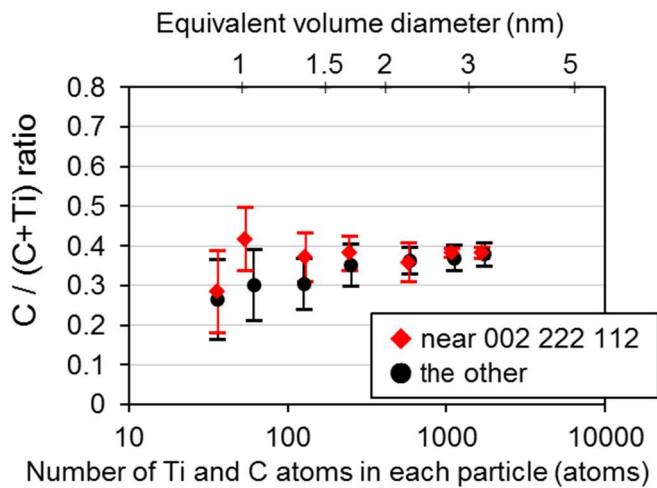


図 7-9. C の濃化領域である 200, 112, 222 ポールの近く (図 7-8 に大きな丸で示す) と、それ以外の領域との二つの領域に分けたときの C 組成比の平均値と標準偏差 [29]

7.6. 結言

フェライト中に 580 °C 等温時効析出した微細な TiC および NbC 析出物の C 組成比、すなわち C/(C+Ti) および C/(C+Nb) 原子数比をアトムプローブ測定から調べた。C 組成比の厳密な定量評価のために、Trajectory aberration、C の数え落とし、マススペクトルにおける Peak overlap を検討し、以下の結論が得られた。

- (1) 粒子サイズが球換算直径 5 nm 以上では、C 組成比は TiC 析出物において 0.40 ± 0.02 、NbC 析出物において 0.45 ± 0.05 に収束した。この結果は、フェライト中に微細に整合析出する NaCl 型の析出物にはかなりの量の C 原子空孔が存在することを示唆する。TiC 析出物においては球換算直径 1.5–5 nm の範囲、NbC 析出物では 1–5 nm の範囲において、C 組成比の平均値は一定だった。
- (2) C 組成比の標準偏差は、検出効率を 0.8 に高めたアトムプローブ装置の使用によって改善された。しかし、観察された C 組成比の標準偏差は統計誤差によるものよりも大きいため、①実際には C 組成比が粒子毎に異なるか、または②分析の問題に由来して見かけの C 組成比が幅を持った可能性がある。
- (3) 球換算直径 1.5 nm 以下の極微細な TiC 粒子の検出 C 組成比は、C 原子がフェライトの特定の結晶面に見かけ上濃化する炭素濃淡アーティファクトに大きく影響され、実 C 組成比の決定はできなかった。

参考文献

- [1] K. Kawakami, T. Matsumiya, ISIJ Int. 52 (2012) 1693-1697.
- [2] D.D. Stefano, R. Nazarov, T. Hickel, J. Neugebauer, M. Mrovec, C. Elsasser, Phys. Rev. B 93 (2016) 184108.
- [3] J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Kobayashi, T. Tarui, Scripta Mater. 63 (2010) 261-264.
- [4] J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Kobayashi, Acta Mater. 153 (2018) 193-204.
- [5] K. Albertsen, H.-J. Schaller, Z. Metallkd., 86 (1995) 319–325.
- [6] V. N. Lipatnikov, L. V. Zueva, A. I. Gusev, A. Kottar, Phys. Solid State 40 (1998) 1211-1218.
- [7] J.F. Smith, O.N. Carlson, R.R. de Avillez, Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, ed. by T.B. Massalski and H. Okamoto, ASM International, (1990), 863.
- [8] C.J. Smith, C.R. Weinberger, G.B. Thompson, J. Eur. Ceram. Soc. 38 (2018) 4850–4866.
- [9] F.G. Wei, K. Tsuzaki, Metal. Mater. Trans A 37 (2006) 331-353.
- [10] E. Courtois, T. Epicier, C. Scott, Micron 37 (2006) 492–502.
- [11] F. Danoix, E. Bemont, P. Maugis, D. Blavette, Adv. Eng. Mat. 8 (2006) 1202-1205.
- [12] A.J. Breen, K.Y. Xie, M.P. Moody, B. Gault, H.W. Yen, C.C. Wong, J.M. Cairney, S.P. Ringer, Microsc. Microanal. 20 (2014) 1100-1110.
- [13] I.B. Timokhina, P.D. Hodgson, S.P. Ringer, R.K. Zheng, E.V. Pereloma, Scripta Mater. 56 (2007) 601-604.
- [14] S. Mukherjee, I.B. Timokhina, C. Zhu, S.P. Ringer, P.D. Hodgson, Acta Mater. 61 (2013) 2521-2530.
- [15] M. Kapoor, R. O'Malley, G.B. Thompson, Metal. Mater. Trans A 47 (2016) 1984-1955.
- [16] S. Dhara, R.K.W. Marceau, K. Wood, T. Dorin, I.B. Timokhina, P.D. Hodgson, Data in Brief 18 (2018) 968-982.
- [17] J. Wang, M. Weyland, I. Bikmukhametov, M. K. Miller, P. D. Hodgson, I. Timokhina, Scripta Mater. 160 (2019) 53-57.
- [18] M. K. Miller, A. Cerezo, M.G. Hetherington, G.D.W. Smith, Atom Probe Field Ion Microscopy, Oxford

University Press, Oxford, 1996.

- [19] M. K. Miller, *Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2000.
- [20] M. Thuvander, J. Weidow, J. Angseryd, L.K.L. Falk, F. Liu, M. Sonestedt, K. Stiller, H.-O. André, *Ultramicroscopy* 111 (2011) 604-608.
- [21] J. Angseryd, F. Liu, H.-O. André, S.S.A. Gerstl, M. Thuvander, *Ultramicroscopy* 111 (2011) 609-614.
- [23] M. Thuvander, A. Kvist, L.J.S. Johnson, J. Weidow, H.-O. André, *Ultramicroscopy* 132 (2013) 81-85.
- [24] M. Thuvander, D. Shinde, A. Rehan, S. Ejnermark, K. Stiller, *Microsc. Microanal.* 25 (2019) 454-461.
- [25] T.T. Tsong, *Surf. Sci.* 70 (1978) 211-233.
- [26] C. Hatzoglou, B. Radiguet, F. Vurpillot, P. Pareige, *J. Nuc. Mater.* 505 (2018) 240-248.
- [27] Y. Kobayashi, J. Takahashi, K. Kawakami, *Ultramicroscopy* 111 (2011) 600-603.
- [28] B. Gault, F. Danoix, K. Hoummada, D. Mangelinck, H. Leitner, *Ultramicroscopy* 113 (2012) 182-191.
- [29] Y. Kobayashi, J. Takahashi, K. Kawakami, K. Hono, *Microscopy and Microanalysis*, to be submitted.
- [30] W. Sha, L. Chang, G.D.W. Smith, L. Cheng, E.J. Mittemeijer, *Surf. Sci.* 266 (1992) 416-423. [31] D. Vaumousse, A. Cerezo, P. J. Warren, *Ultramicroscopy* 95 (2003) 215-221.
- [32] J. Takahashi, K. Kawakami, D. Raabe, *Ultramicroscopy* 175 (2017) 105-110.
- [33] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 258-267.
- [34] 韋富高、津崎兼彰、ふえらむ 12 (2007) 766-770.
- [35] F.G. Wei, T. Hara, K. Tsuzaki, *Philosophical Magazine* 11 (2004) 1735-1751.
- [36] L. V. Zueva, I. Gusev, Effect of nonstoichiometry and ordering on the period of the basis structure of cubic titanium carbide, *Phys. Solid State* 41 (1999) 1032-1038.
- [37] Z. Sun, R. Ahuja, J.E. Lowther, Mechanical properties of vanadium carbide and a ternary vanadium tungsten carbide, *Solid State Commun.* 150 (2010) 697-700.
- [38] R.P. Kolli, D.N. Seidman, Comparison of compositional and morphological atom-probe tomography analyses for a multicomponent Fe-Cu steel, *Microsc. Microanal.* 13 (2007) 272-284.
- [39] L.T. Stephenson, M.P. Moody, B. Gault, S.P. Ringer, Estimating the physical cluster-size distribution within materials using atom-probe, *Microsc. Res. Tech.* 74 (2011) 799-803.

付録 A 粒子の検出組成の装置検出効率由来の統計誤差の見積もり

統計誤差は装置の検出効率の違いにより変化する。なお、アトムプローブ測定により観察されたクラスタサイズから、検出効率の関数として実際のクラスタサイズ分布を予測するモデルがStephensonらにより提案されており[39]、観察された個々のクラスタを構成する複数元素の実際の構成原子数の予測に使用されている[12]。しかしここでは、実際の組成の予測ではないが、二種類の元素AおよびBからなるクラスタを検出効率の異なるアトムプローブ装置で測定した際の、検出組成の頻度分布を二項分布から計算し、実構成原子数に対する組成の標準偏差を求めた。

析出物の組成の統計誤差による標準偏差は次のように考える。ここで元素種による検出効率の違いは生じないとする。検出に成功する確率（すなわち、検出効率）を p とすると、実構成原子数 N のうち n 原子が検出される確率は、文献[18]にある通り、

$$P(n, N) = p^n (1 - p)^{N-n} \frac{N!}{n! (N - n)!} \quad (7.1)$$

である。次に、合計 N 原子のうち n 原子検出したうち n_A 原子がA原子、残りがB原子である確率は、

$$P(n_A, n, N) = \frac{\frac{N_A!}{n_A!(N_A - n_A)!} \frac{(N - N_A)!}{(n - n_A)!(N - N_A - n + n_A)!}}{\frac{N!}{n!(N - n)!}} \quad (7.2)$$

である[18]。ここで、 N_A は元素Aのクラスタ実構成原子数である。したがって、式(7.1)と(7.2)を掛け合わせると、構成原子数 N のうち、 n 原子検出し、さらに n_A 原子がA原子となる頻度分布が求まる。

$$P = p^n (1 - p)^{N - n} \frac{N_A!}{n_A!(N_A - n_A)!} \frac{(N - N_A)!}{(n - n_A)!(N - N_A - n + n_A)!} \quad (7.3)$$

式(7.3)に、検出効率 p 、実構成原子数 N 、実A原子数 N_A を代入することで各検出組成の頻度分布が求まる。図7-5は式(7.3)を用いて計算したものである。次に、元素Aの検出組成を

$$c = \frac{n_A}{n} \quad (7.4)$$

と定義すると、 $n=0$ の確率は存在するがその場合は組成が求まらないため、 $n>0$ の場合のみで計算すると、検出組成の平均値は、

$$\bar{c} = \sum_{n=1}^N \frac{n_A}{n} P \quad (7.5)$$

であり、これはある程度 N が大きくなると（例えば $N=20$ ）、ほとんど N_A/N と一致する（本来、 $n=0$ の場合はクラスタがあること自体を認識できないため、平均値の計算の際にはこれを抜いた頻度分布に補正すべきであるが、違いは問題にならないほどわずかなので今回は行わない）。平均値を N_A/N とすると、検出組成の標準偏差 σ は

$$\sigma = \sqrt{\sum_{n=1}^N \left(\frac{n_A}{n} - \frac{N_A}{N} \right)^2 P} \quad (7.6)$$

となる。図7-6は式(7.6)を用いて計算したものである。

付録 B 固溶原子の組成の統計誤差について

固溶原子の標準偏差は検出効率によらず、検出した原子数のみから決まることが知られている。検出組成の標準偏差 σ については、次の式で表される[18]。

$$\sigma = \sqrt{\frac{c(1 - c)}{N}} \quad (7.7)$$

ここで、 c は検出濃度、 N は検出原子数である。これはランダムに固溶した溶質原子濃度を測定する際の測定原子数が限られることによる統計誤差を表すため、観察視野内に全体が含まれるような析出物に対して、組成の誤差を表すためにこの式を用いるのは誤りと考えられる。析出物全体を観察しているならば、析出物／母相の分離（クラスタ解析によるクラスタの認識等）の問題がないとすれば、式(7.6)およ

び図7-6に示されるように、イオン検出効率が1（100%）の場合は統計誤差は生じない。

図7-10は、前述の微細粒子の組成の統計誤差と比較するため、仮に濃度0.5の固溶元素Xの統計誤差が検出原子数、検出効率によってどのように変化するかを計算したものを示す。ここで、横軸は同等の測定体積としたときの比較とするため、検出原子数を検出効率で除して求めた実構成原子数の期待値とした。図7-6、図7-10はいずれも実組成0.5に対する検出組成の標準偏差を示したものであるが、両者は異なる。この理由は、析出物の場合は析出物全体が測定体積に含まれるの対し、固溶原子の場合は母相原子が出る確率と溶質原子が出る確率の分布も二項分布を仮定しているからである。これらの比較から、組成の統計誤差を低減する効果は、固溶原子に対してよりも析出物に対してのほうが大きいと言える。

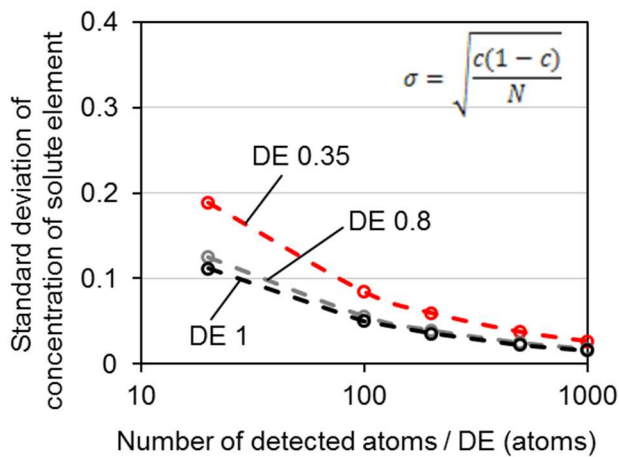


図 7-10. 検出効率による固溶濃度検出組成の標準偏差の違い（実組成を 0.5 と仮定）

第八章 結論

8.1. 結論

合金炭化物析出物による効率的な析出強化活用や析出制御を目指して、独自の TiC 析出モデル鋼を作製し、フェライト中への TiC の等温時効析出挙動と析出強化能を求める基礎実験を、アトムプローブを用いた原子レベル解析によって行った。またそれに先立ち、アトムプローブの鉄鋼材料への適用のための定量性における問題点を把握した。得られた結論は以下の通りである。

- (1) アトムプローブ定量性に影響する優先蒸発現象について調べ、鉄鋼フェライト中の合金固溶元素の優先蒸発傾向、すなわち電界蒸発のしやすさは $Cu > Cr > Mn \sim Mo > Fe > Ti \sim Si$ であり、この順は合金中の Fe 原子との結合力に対応していた。一方、フェライト中の固溶 C の測定においては結晶方位による検出濃度の異常“炭素濃淡アーティファクト”の存在を見出した。
- (2) 高 Al 成分および溶体化後の等温時効熱処理により、TiC 析出物による析出強化量定量に適したモデル鋼を作製し、TiC の析出状態が垂時効から過時効領域の範囲に及ぶ試料の作製に成功した。フェライト中の TiC 析出物のサイズおよび個数密度変化は古典的核生成理論に基づく均一核生成析出に対応していた。
- (3) TiC 析出粒子 1 個あたりの抵抗力のサイズ依存性を実験的に求め、TiC 粒子は球換算直径 2–4 nm において Cu 粒子に比べて大きな抵抗力を示した。粒子直径 2–3 nm までは粒子サイズに比例して抵抗力が強くなり、粒子強化機構として粒子の摩擦力と整合ひずみによる強化が寄与していると考えられた。
- (4) フェライト母相の高密度の転位は固溶 C のトラップ/供給サイトになりセメントイトの析出を抑えることで、C の実質的な固溶濃度を高め TiC の析出の駆動力が大きくなることで、転位上だけでなく母相への TiC 析出も早める効果があることが初めて見出された。
- (5) ナノメートルサイズの NaCl 型の TiC 析出物の析出物組成は C が Ti よりも少なく ($C/(C+Ti) \sim 0.4$)、C 原子空孔が存在することが示唆された。検出効率の高いアトムプローブ装置の使用により統計誤差を減らす測定がなされたが、直径 1.5nm 以下の TiC 粒子では、炭素濃淡アーティファクトのため C 組成比の決定はできなかった。

これらの成果によって、鉄鋼材料中の微細な TiC 析出物の強化能を定量化することができ、析出挙動と合わせて強化量の予測を可能とし、TiC 析出物の有効活用と、析出制御へつながる基礎知見を得ることができた。

8.2. 今後の課題

以下の 2 項目について、今後の課題としたい。

(1) カッティング/オロワン機構の決定

TiC の析出物粒子 1 個あたりの抵抗力は粒子の平均換算直径が 2–3 nm まで大きくなり、その後 4 nm まで変化しなかった。一つの仮説として抵抗力が頭打ちになった 2–3 nm においてオロワン機構になっていることが考えられた。また別の仮説として、Ashby-Orowan モデルでは 4 nm の TiC 析出物粒子の抵抗力は 2–3 nm の粒子よりも大きくなると説明できないことから、2–3 nm の粒子に粒子強化機構として整合ひずみによる強化が上乘せされて働いていることを示唆した。どちらの仮説が正しいかを見極めるため、2–3 nm の TiC 粒子がオロワン粒子であるかを塑性変形後の TEM 観察によるオロワンループ

の有無から調べる。

(2) 析出初期の微細析出物または前駆体クラスターの観察

析出初期の非常に微細な TiC 析出物においては、アトムプローブ測定による原子マップにおいて形状が決定できず、また固溶 C の濃淡アーティファクトの影響を受け組成を決定することができなかった。最近の報告では、TEM 観察によりフェライト母相と結晶構造が同じ TiC クラスターを観察したとの報告がなされている[1]。本研究で観察された時効析出物のサイズおよび個数密度変化は古典的核生成理論に対応するものであったが、さらに非常に微細なときの析出初期の存在形態を把握したい。アトムプローブよりも収差の影響が少ない FIM 解析により、微細な析出物またはクラスターの形状決定を試みる。

参考文献

[1] J. Wang, M. Weyland, I. Bikmukhametov, M. K. Miller, P. D. Hodgson, I. Timokhina, *Scripta Mater.* 160 (2019) 53-57.

謝辞

本論文をまとめるにあたり、終始懇切なるご指導を賜りました筑波大学大学院数理物質科学研究科物質・材料工学専攻 宝野和博教授に心より御礼申し上げます。

また、本研究に対し有益なご教示とご助言を賜りました筑波大学大学院数理物質科学研究科物質・材料工学専攻 土谷浩一教授、筑波大学大学院数理物質科学研究科物性・分子工学専攻 金熙榮教授、谷本久典准教授に厚く御礼申し上げます。

鉄鋼材料の基礎をご教授くださり、度々有益なご助言を賜りました京都大学 牧正志名誉教授（元新日鉄住金株式会社顧問）に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたっては、日本製鉄(株)に関わる多くの方々のご協力とご教示をいただきました。本研究の初期検討からまとめるまでにあたり多大なご指導をいただきました同社技術開発本部先端技術研究所 高橋淳博士、数々のご協力と貴重なご討論を賜りました日鉄テクノロジー(株) 川上和人博士に深く感謝いたします。本研究の動機を与えてくださり、また貴重なご助言をいただきました日本製鉄(株)技術開発本部大分技術研究部 横井龍雄博士、大分技術研究部および大分製鐵所の皆様、ならびに関係者の皆様に深く御礼申し上げます。またアトムプローブ技術の鉄鋼材料応用にご尽力くださいました大阪大学特任教授 杉山昌章博士（元新日鉄住金(株)先端技術研究所）、丸山直紀博士（元新日鉄住金(株)先端技術研究所）に深く感謝いたします。更に、研究遂行にあたりご協力、ご助言をいただきました日本製鉄(株)先端技術研究所ならびに同所解析科学研究部の皆様に厚く御礼申し上げます。

また、物質・材料研究機構における実験等において多大なご支援をいただきました同機構磁性・スピントロニクス材料研究拠点の皆様に厚く御礼申し上げます。

最後に、本論文の作成にあたり惜しみなく協力してくれた家族に感謝いたします。