

アトムプローブ電界イオン顕微鏡による建築用耐火鋼中の 超微細炭窒化物の解析

Analysis of Ultra-Fine Carbo-Nitride in Fire-Resistant Steel for Building Construction by AP-FIM

植 森 龍 治⁽¹⁾ 千々岩 力 雄⁽²⁾ 為 広 博⁽³⁾
Ryuji UEMORI Rikio CHIJIWA Hiroshi
TAMEHIRO

抄 録

本稿では、原子オーダーの観察及び個々の原子の分析が可能なアトムプローブ電界イオン顕微鏡(AP-FIM)の実用鋼解析の応用例として、建築用耐火鋼の高温強度向上におけるNbとMoの複合添加の役割を明らかにした結果を示す。特に、従来の電子顕微鏡法では解析不可能であった1nm程度の超微細炭窒化物の組成解析並びに炭窒化物/母相界面の元素分布に関して得られた知見を簡単に紹介した。

Abstract

The present paper describes an application example of analyzing the commercial steel with using the atom-probe field-ion microscope (AP-FIM) which permits high resolution observations of atom arrangement on material surfaces, and also identification of species of individual atoms by means of highly sensitive mass spectroscopy. It was cleared from analytical results by utilizing AP-FIM that the addition of Nb and Mo in combination improves the strength of fire-resistant steel at high temperature. Further, briefly introduced in this paper were the results of analyzing compositions of ultra-fine carbo-nitride of about 1 nm in size which could not be analyzed by the conventional electron microscopy and microanalysis, and the knowledge obtained with regard to the distribution of elements at the interface between carbo-nitride and ferrite matrix.

1. 緒 言

建設省総合技術開発プロジェクト“建築物の総合防火設計法の開発”(1982~1987年)において、従来の建築基準法などに基づく仕様書的な規定によらず、建築物の火災条件、設計条件や使用材料の性能により、総合的に建築物の防災安全性を評価する手法¹⁾が開発された。これは建築物の超高層化、建築設計技術の高度化等から耐火設計の見直しが行われたものであり、この“新耐火設計法”により、旧法令による火災時に、鋼材の温度を623K以下にするように耐火被覆をすとした制限が解除され、鋼材の高温強度と建築物の実荷重との兼ね合いにより、それに適合する耐火被覆方法を決定できるようになった。

このような動向に対応して、新日本製鐵ではいち早く一般鋼と比較して高温耐力が高く、常温規格値の2/3を873Kで保証する建築用低降伏比耐火鋼の開発を行った。

高温強度の優れた鋼の研究は耐熱鋼の分野を中心に、中高温压力容器、ボイラーチューブ等を対象に進められてきた。しかし、その使用条件は高温において長時間使用されるもので、火災を対象とす

る短時間の場合とは異なる。また、建築用鋼には耐震性(低降伏比)などの特性も要求される。それゆえ、建築用鋼の開発においては、高温強度向上に関する合金元素の影響や製造プロセスの影響はもちろんのこと、低降伏比化や従来材と同等の溶接性を有しているかなどの観点から検討がなされてきた。その結果、合金成分としてNb-Moの複合添加がきわめて有効であり、これに適正な制御圧延・制御冷却を図ることにより、40kg/mm²級鋼や50kg/mm²の耐火鋼(fire resistant steel: FR鋼)が開発されるに至っている^{2,3)}。

本論文では建築用FR鋼の基本強化原理の一つであるNb-Mo複合添加による高温強度向上の機構を原子レベルの解析手法であるアトムプローブ電界イオン顕微鏡(AP-FIM)を用いて明らかにした点を紹介する²⁻⁴⁾。なお、AP-FIMの基本原理や定量性等の性能については紙面の都合上割愛したが、これらについては他の文献を参照して頂きたい^{5,6)}。

2. 実験方法

供試鋼の化学分析値は表1に示す通りであり、ベース鋼、Nb鋼、Mo鋼、Nb-Mo鋼の4種類である。いずれも電気炉により溶製した

⁽¹⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所, 鋼材第二研究部 主任研究員
工博

⁽²⁾ 技術開発本部 君津技術研究部 主任研究員

⁽³⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所, 鋼材第二研究部 主幹研究員
工博

表1 供試材の化学分析値 (wt%)

	C	Si	Mn	Nb	Mo	Ti	Al	N
Base steel	0.099	0.23	0.91	0.016	0.015	0.0053
Nb steel	0.100	0.23	0.92	0.017	...	0.016	0.014	0.0042
Mo steel	0.112	0.25	0.93	...	0.48	0.016	0.015	0.0046
Nb-Mo steel	0.099	0.25	0.93	0.018	0.46	0.017	0.014	0.0048

インゴットを1523K, 7.2ksの加熱分解圧延で100mm厚のスラブとした後に、1473Kに再加熱して圧延を施した。圧延終了温度は1223Kで板厚は20mmである。圧延後は空冷により冷却し、次に873Kで900sの時効処理を行った後に再び空冷により冷却した。引張試験は常温及び高温で行い、試験片はともに10mm径の丸棒試験片(ゲージ長:40mm)を圧延まま材より圧延方向に採取した。高温引張試験は873K,900sの時効後にJIS G 0567に基づいて実施した。

次に、電子顕微鏡(以下、電顕と記す)及びA-P-FIM用の試験片を圧延まま材と時効材より作製し、マイクロ組織の解析を行った。これはFR鋼の常温と高温(873K)におけるマイクロ組織を比較することに対応している。用いた電顕は200kVの透過電顕(日立製H-800)であり、薄膜観察及び抽出レプリカ観察を行った。一方、A-P-FIMは電界イオン顕微鏡(FIM)に飛行時間型質量分析器を装着したFIM100(英国, V. G. 製)を使用した。

A-P-FIM実験は、基本的には電解研磨法によって作製した針状試料先端(曲率半径~50nm)を数百万の高倍率で観察した後に、個々の原子を電界蒸発法⁶⁾を用いて分析(以下A-P分析と記述)するものである。ここでは析出物の濃度分布を調べるために、各原子の検出順序に基づいて深さ方向の濃度分布を知ることができるラダー処理法⁶⁾を用いて個々の析出物及び析出物/母相界面の合金元素の分布状態を明確にした。また、電顕とA-P-FIM実験に先だって同一処理材の光学顕微鏡観察を行い、その際に結晶粒内の硬度測定も併せて行った。硬度測定はマイクロピッカース硬度計(荷重:0.5kgf)により行い、15個の結晶粒の平均値を硬さとした。

3. 実験結果と考察

3.1 光学顕微鏡による組織観察

写真1は873K, 900sの時効材の光学顕微鏡組織である。この観察結果から明らかのように、ベース鋼のマイクロ組織はフェライトと

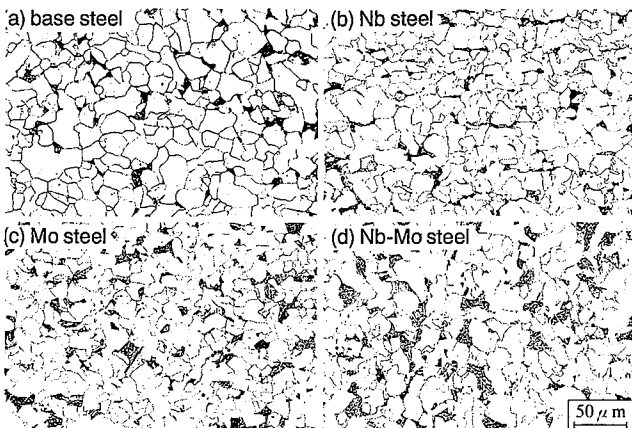


写真1 Base鋼,Nb鋼,Mo鋼,Nb-Mo鋼[873K, 900s]の光学顕微鏡組織

パーライトの混合組織であり、その主体はフェライトである。Nb鋼, Mo鋼, Nb-Mo鋼の場合も同様にフェライト主体であるが、Mo含有鋼では一部パーライトが見られる。これはMo添加により焼入れ性が向上したためと思われる。なお、いずれの鋼種においてもフェライト分率はおよそ90~95%程度である。

3.2 常温強度並びに高温強度に及ぼす微量合金元素の影響

図1は常温及び高温の降伏応力(YS)をそれぞれ横軸、縦軸にとり4鋼種のそれぞれの値をプロットしたものである。図中のΔYSの値は高温でのベース鋼との差を表している。この結果から分かるように、Nb, Moの添加によりいずれの鋼種もベース鋼よりYSが増加し

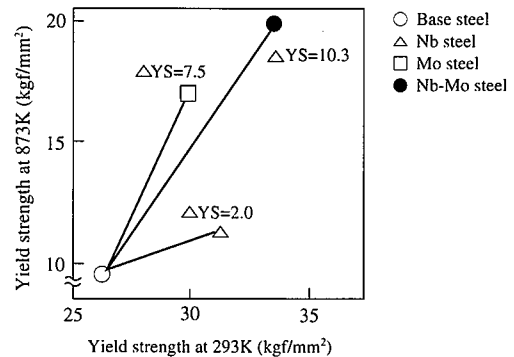


図1 ベース鋼と合金鋼の降伏強度

ている。このとき、Nb鋼はベース鋼に比較して常温YSの増加分が大きい。高温YSはそれほど変化していない。また、Mo鋼の場合には逆に常温YSよりも高温YSが顕著に増加している。これに対して、Nb-Mo鋼のYSは個々の単独添加鋼に比べても更に増加している。しかも、常温YSが単独添加鋼の増加分の加算した程度であるにもかかわらず、高温YSの増加分が加算したものよりも大きくなっているのが特徴である。このような複合添加による高温YSの顕著な増加はFR鋼に対して極めて有効である。

次に、表2は4鋼種の常温及び高温の引張強度(TS)を示しており、いずれもYSと同様にNb-Mo添加によって著しく大きくなっている。また、表3は時効前後におけるフェライト粒内の硬度測定結果である。時効前の硬度はベース鋼に比較していずれも高くなって

表2 常温及び高温の引張強度 (TS)

	TS at 293K (kgf/mm²)	TS at 873K (kgf/mm²)
Base steel	40.0	15.0
Nb steel	42.9	16.5
Mo steel	44.5	26.7
Nb-Mo steel	48.4	28.4

表3 時効処理前後の硬度 (DPN)

	Before aging	After aging
	Hv	Hv
Base steel	114.0	108.0
Nb steel	127.6	121.2
Mo steel	129.5	127.3
Nb-Mo steel	141.3	144.8

おり、合金添加による硬度増加量は表2の常温TSの増加によく対応している。時効前後の硬度変化をみた場合にはMo鋼ではそれほど変化は認められないのに対して、ベース鋼及びNb鋼ではやや軟化しており、Nb-Mo鋼は時効前に比べて更に硬度が高くなっている。

3.3 電子顕微鏡及びAP-FIMによる組織解析の結果と考察

3.3.1 電子顕微鏡による解析結果と考察

光学顕微鏡組織の主体がフェライトであること、また表3の硬度測定の結果から、図1あるいは表3に示した合金元素添加による強度増加は添加元素によるフェライトの強度増加と関係していることは明らかである。以下ではフェライト粒内の電顕観察の結果を示す。

写真2は873K×900sの時効処理材の薄膜観察の結果(電顕像)を示したものである。まず、写真2(a)のベース鋼の電顕像中に認められる正方形、ないしは長方形の形状を有している析出物は後述するようにTiNであり、これは他の鋼種においても同様に認められるものである。ベース鋼ではTiN以外の析出物は認められなかった。

次に、写真2(b)から明らかのように、Nb鋼では微細な析出物が認められそのサイズは20nm以下である。この析出物はベース鋼及びMo鋼では観察されないことから、Nbに起因した析出物と考えられる。また、(c)のMo鋼の場合には含Mo鋼の主要な析出物として知られている針状Mo₂C⁷⁻¹⁰⁾は全く認められなかった。一方、(d)のNb-Mo鋼ではNb鋼と同様な析出物が観察されており、しかもNb鋼に比較して極めて微細な析出物が多数認められる。また、この電顕像では連続冷却時に観察される列状析出物^{6,11)}が認められることから、これらの析出物は少なくとも熱間圧延後の変態時に析出したものと考えられる。

ここに認められる個々の析出物がどの段階で析出したかを直接決定することはできないが、後述のFIM観察の結果も踏まえて考察すると、変態時の析出物に加えて、冷却中及びその後の時効段階で析出したものが含まれている。なお、列状析出物はNb鋼においても確認されているが、この場合の析出物もNb-Mo鋼に比べて粗大化していた。このように、Nb鋼及びNb-Mo鋼中の析出物はサイズが異なるものの分布状態が極めて類似しており、この種の析出物がMo鋼において全く観察されていないことから、Nb-Mo鋼中の析出物もNbを主体にしたものであると推定される。

写真2と同一材料の抽出レプリカ材の観察結果によれば、平均粒径0.1μm程度のTiNが認められたのみである。このTiNはオーステ

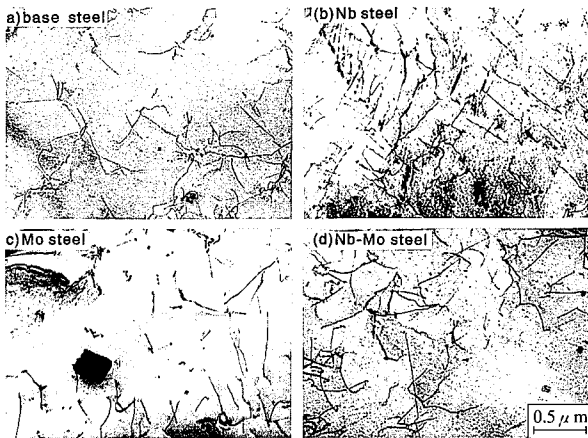


写真2 時効材の電子顕微鏡観察結果

ナイト粒径の微細化には寄与しているものと考えられるが、4鋼種でサイズ及び分布状態に差が認められないことから表3で示した合金元素添加によるフェライトの強度増加には関与していないものと思われる。なお、Nb含有鋼ではいずれの鋼種においてもTiNを核にしてNbNもしくはNb(N,C)が複合析出しており、両者は完全平行の関係にある。

以上のことから、フェライトの硬度増加、換言すると常温及び高温強度増加に対するNb、Moの役割としては、前者がNbの微細析出物を生成することによる析出強化、後者がMoの固溶強化であることが示唆される。しかしながら、Nb鋼及びNb-Mo鋼中の析出物の同定は、サイズが極めて微細であるために電子線回折パターンが得られないこと、及び軽元素も含めた定量分析が現状のEDS分析では不可能であることから電顕による同定はできない。

3.3.2 AP-FIMによる解析結果と考察

次に、含Nb鋼中の析出物組成分析及びMoの固溶状態を明確にした結果を示す。写真3(a)~(d)は873K、900sの時効処理材のFIM像であり、以下AP分析の結果を交えて順に述べることにする。まず、(a)と(c)はベース鋼及びMo鋼のそれぞれのFIM像であり、電顕観察結果と同様に析出物はほとんど認められない。このことは圧延まま材の試料に関しても同様であった。ただし、Mo鋼の場合には時効材においてまれに針状のMo₂Cと板状のMoクラスターが認められた。したがって、これらの析出物は時効中に析出したものと思われる。しかしながら、これらの析出物はその頻度が極めて低いことから、析出強化としての作用は小さいものと考えられる。

続いて、フェライトにMoが固溶しているか否かを確認するために行ったフェライト粒内のAP分析の結果を表4に示す。表4は析出

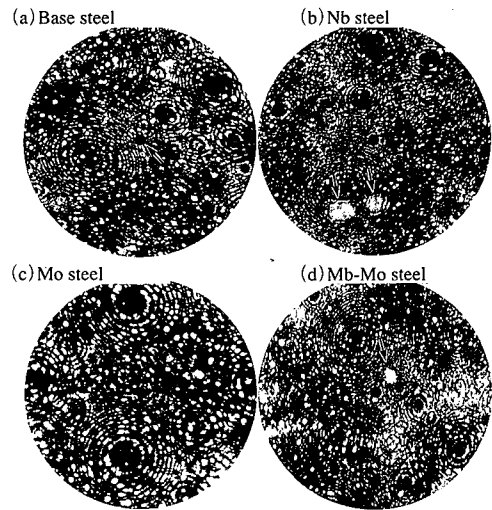


写真3 時効材のFIM観察結果

表4 AP分析に基づいて算出したフェライト中の各元素の濃度

	Atomic % of element				
	Si	Mn	Mo	Nb	Fe
Nb steel	0.46	0.80	—	0	98.74
Mo steel	0.56	0.84	0.34	—	98.26
Nb-Mo steel	0.40	0.74	0.30	0	98.56

物の領域をFIM観察によって正確に分離した後、母相のフェライト部に分析領域を限定するプローブホール((a)の矢印で示した領域)より約5000個のイオンを検出したときの各元素の検出数から濃度換算した値を示したものである。

図2はNb-Mo鋼の母相分析より得られた濃度分布[イオン25個ごとの濃度]であり、Moイオンがたとえ検出されたとしても原子%で最大4%、すなわち25個のイオン中最大1個しか検出されていないことから表4の結果には析出物の情報は全く含まれていないと結論できる。しかも、Mo含有鋼ではいずれの場合にもMo濃度に着目するとほとんど添加量に一致していることから先の電顕の観察結果で推定したようにMoがほとんど固溶していることは明らかである。この分析結果はFIMの観察結果ともよく対応している。

一方、Nb含有鋼では写真3(b),(d)のFIM像中に矢印で示しているような超微細析出物が多数確認された。このような析出物の粒子サイズを電界蒸発法⁶⁾により求めた結果が図3であり、いずれも平均粒子径が5nm以下の超微細析出物である。これらは大部分が時効段階で析出したものであり、写真4の時効処理前のFIM像中に認められる析出物(5nm~15nm)に比べて極めて微細である。また、Moの有無を比較した場合に複合添加鋼の方が平均粒子径が小さいだけでなく、粒子サイズの分布幅も小さい。すなわち、Mo添加の場合には0~5nmの範囲のものが多数であり、Nb単独鋼において認められている10nm以上のものは観察されていない。この結果も電顕観察の結果と矛盾しない。

このようなNb含有鋼の超微細析出物をAP分析した結果が図4である。Nb鋼(a)ではNb, Ti, C, Nが検出され、しかも金属元素(Nb,Ti)と軽元素(C,N)の検出比が1:1であることから、析出物の組成はTiを微量含有したNb(C,N)である。次に、Nb-Mo鋼(b)では

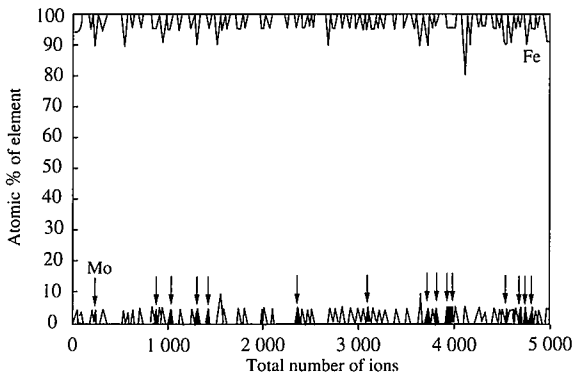


図2 Nb-Mo鋼のdepth profileの一例

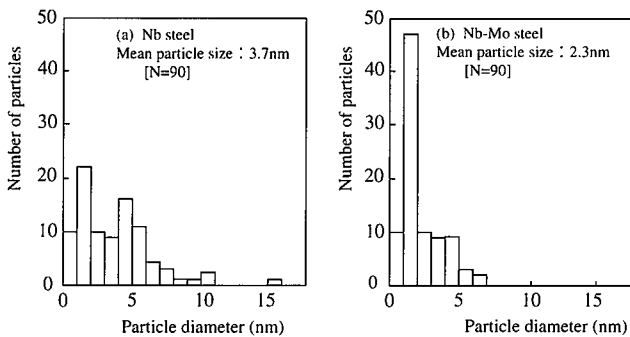


図3 電界蒸発を用いて測定した析出物の粒子サイズ分布 (a): Nb鋼, (b): Nb-Mo鋼

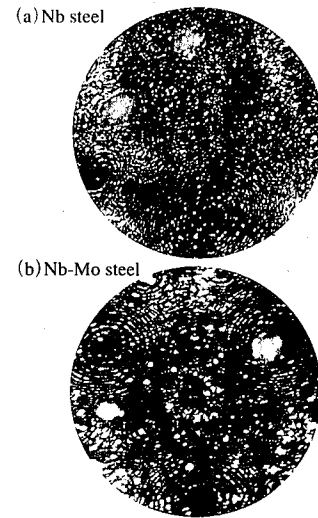


写真4 圧縮まま材のFIM観察結果

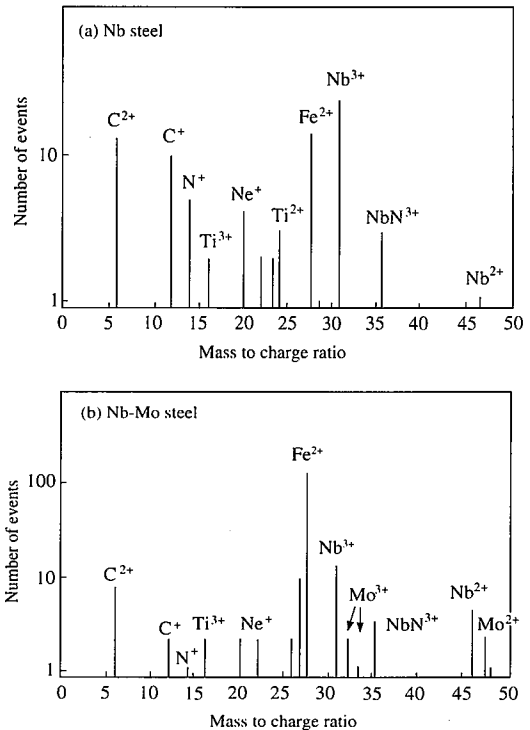


図4 Nb含有鋼中の超微細析出物のAPスペクトル

Nb, Mo, C, Nが検出されていることから、一見すると(Nb,Mo)(C,N)の組成を有していることが示唆される。しかしながら、金属元素の検出数が軽元素に比べて多いことに加えて、図5のラダー処理に基づいて各元素の検出順序をみた場合に、検出されたMoの大部分が析出物/フェライト界面において検出されていることから、析出物の組成がNb鋼と同様にNb(C,N)であり、Moがその周辺に偏析していたことが分かる。

このMoの析出物周辺への偏析は析出物の成長を抑制する効果を有するものと考えられ、それゆえに複合添加鋼中の析出物の方が微細化したものと推定される。Moの偏析については時効前の圧延まま材でも確認できており、このMoの偏析に対する時効処理の影響

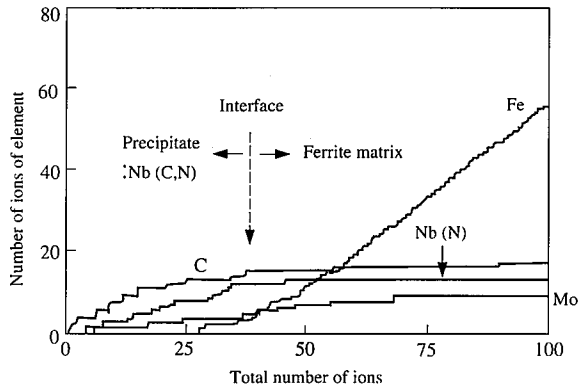


図5 Nb-Mo鋼(時効材)中の微細析出物より得られたラダー処理図

は、析出物中の金属元素の中でMoの占める割合 $[Mo/(Nb+Mo)]$ から評価できる。時効の前後でこの値は0.26から0.42に変化していることから、時効処理によって偏析の度合いは著しく大きくなっていることが分かる。

本実験の供試鋼はいずれもフェライト主体であり、しかも合金元素添加によりフェライト粒それ自身の硬度が増加している。この結果と電顕及びA P-F I Mの解析結果を踏まえると、常温及び高温強度の増加に対して、NbはNbCないしはNb(C,N)の析出強化によって寄与していること、またMoは一部析出物を形成しているもののその数が少ないことから、固溶強化によって寄与していることは疑いの余地がない。

しかも、複合添加による単独添加の加算以上の高温強度(YS)の増加(図1参照)はMoの有無によるNb(C,N)の析出強化能の差が反映されたものと解釈できる。Moの偏析によるNb(C,N)の成長抑制作用は析出強化作用を高温時においても長時間保持できることから、耐火鋼としては極めて有利に作用することは論を待たない。このことは表3に示したようにNb鋼のフェライト粒が時効によって既に軟化しているのに対してNb-Mo鋼が硬化していることから支持される。また、Mo添加によりNb(C,N)の析出の駆動力(ΔG)が増加し、その結果として析出数の増加、換言すると粒子サイズの減少が起きたことも想定されるが、0.5%のMo添加による ΔG の変化はたかだか0.03J/molと小さく⁴⁾、Moの有無による差はおそらく時効段階で析出したNb(C,N)の成長抑制作用を顕著に反映した結果と思われる。

4. 結 論

本稿では、建築用耐火鋼におけるNb-Moの高温強度への影響を微細組織の観点から調べた結果を紹介した。以下にその概要を示す。

- (1) 本実験の供試鋼ではいずれにおいても、TiN($\sim 0.1 \mu m$)が析出している。特に、Nb含有鋼ではこのTiNを核生成サイトにしてNbNないしはNb(N,C)が複合的に析出しており、この場合TiNとNbNは完全平行の関係にある。
- (2) Nb鋼及びNb-Mo鋼ではフェライト母相中に多数の微細析出相が存在していることがF I観察によって確認された。これらはA P分析によって共にNb(C,N)であることが明らかになったが、Nb-Mo鋼では析出物と母相界面にMoが偏析しており、析出物の成長に対して抑制効果を有していることが確認された。
- (3) Mo含有鋼では添加したMoの大部分が固溶しており、析出物は電顕及びA P-F I Mのいずれにおいてもほとんど観察されなかった。ただし、時効処理材ではわずかにMo₂CとMoリッチクラスターが認められた。

以上の結果から、高温強度増加におけるNb-Mo複合添加の役割としては、Nbの析出強化、Moの固溶強化に加えて、高温時におけるMoのNb(C,N)の成長抑制効果があることを指摘した。

参考文献

- 1) (財)国土開発技術センター, (財)日本建築センター: 建築物の総合防火設計法
- 2) 千々岩力雄, 為広博, 吉田譲, 船戸和夫, 植森龍治, 掘井行彦: 新日鉄技報. 348, 55(1993)
- 3) 千々岩力雄, 為広博, 吉田譲, 船戸和夫, 植森龍治: 日本金属学会誌. 32, 432(1993)
- 4) Uemori, R., Chijiwa, R., Tamehiro, H., Morikawa, H.: Applied Surface Science. 76/77, 255(1994)
- 5) 植森龍治, 谷野満: 日本金属学会会報. 25, 222(1986)
- 6) 植森龍治, 佐賀誠, 森川博文: 日本金属学会会報. 30, 498(1991)
- 7) Raynor, D., Whiteman, J.A., Honeycombe, R.W.K.: J.Iron Steel Inst. 204, 349(1966)
- 8) Dyson, D.J., Keown, S.R., Raynor, D., Whiteman, J.A.: Acta Metall. 14, 867(1966)
- 9) Tanino, M., Nishida, T., Aoki, K.: Jpn. Inst. Metals. 30, 894(1966)
- 10) 植森龍治, 谷野満: 日本金属学会誌. 55, 141(1991)
- 11) Ikematsu, Y., Uemori, R., Funaki, S., Morikawa, H.: Electron Microscopy. 2, 1992, 265 [EUREM 92, Granada, Spain]