

アトムプローブ電界イオン顕微鏡(AP-FIM)法による鋼の熱間加工 オーステナイト組織の回復段階におけるNbの存在状態の解析

AP-FIM Analysis of Niobium Distribution at Austenite Recovery Stage in Hot-deformed Steels

丸山直紀⁽¹⁾ 植森龍治⁽²⁾ 寺田好男⁽³⁾ 為広博⁽⁴⁾
Naoki MARUYAMA Ryuji UEMORI Yoshio TERADA Hiroshi TAMEHIRO

抄 録

原子レベルの像観察、組成分析が可能なアトムプローブ電界イオン顕微鏡(AP-FIM)を用いて、熱間加工を受けたオーステナイト(γ)組織の回復段階における鋼中Nbの存在状態を観察し、以下の諸点を明らかにした。1)加工誘起析出粒子が存在せずに、Nbが固溶状態(単原子状態)で粒内に分布している状態で、熱間加工組織の回復が抑制され得る。2)固溶状態のNbはTi, V, Moより空孔移動とそれに伴う転位の移動を抑制する能力が高いと推定され、これがNbが有する著しい回復遅延効果の原因になっていると推測される。3)回復初期段階において、Nbの一部はNb-Nペアとして存在し、転位移動を抑制している可能性がある。4)AP-FIM法は、鋼中での添加元素の存在状態を原子オーダーで、かつ定量的に評価し得る有力な解析手法である。

Abstract

A distribution of Nb at an early stage of austenite recovery in hot-deformed HSLA steels was investigated by AP-FIM. It was confirmed that the onset of austenite recovery can be inhibited by the solute Nb randomly dispersed in the austenite matrix. Simple calculation considering the interaction between solute atoms and defects indicates that the strong retardation ability of Nb compared to Ti, V, and Mo is a result of the larger impurity diffusion coefficients and in solute-defects interactions. AP analysis of a 0.10wt% Nb-steel has revealed that not only single solute atoms but also Nb-N pair exist on the early stage of recovery. It is probable that these pairs play an important role on the retardation of austenite recovery in hot-deformed steels. Through this paper, it was also shown that AP-FIM is a useful technique which can evaluate the distribution of the microalloying elements in steels quantitatively at an atomic level.

1. 緒 言

鋼に微量Nbを添加すると熱間加工されたオーステナイト(γ)組織の回復・再結晶が顕著に抑制されることは広く知られている¹⁻¹¹⁾。このうち、再結晶が抑制される原因としては、粒界偏析したNbによるsolute drag効果^{1,2)}と熱間加工時に析出する微細Nb(C, N)による粒界のピンニング効果³⁻⁶⁾の二つのメカニズムが提唱されてきた。粒界に偏析したNbの存在についてはいまだに直接的な確証は得られていないものの、過去の報告から判断すると、実材料においてはこの二つのメカニズムがともに再結晶抑制に効いていることはほぼ間違いないものと考えられる。

一方、再結晶開始の前段階である回復に着目すると、Nb添加はその開始を遅くする⁸⁾ことから上記に示した二つの効果以外に、加

工誘起析出粒子による転位の固着¹⁰⁾、固溶状態のNbによる空孔、転位の固着¹¹⁾などの抑制作用が働いているものと推定される。しかしながら、この場合、加工誘起析出粒子のサイズは数nm以下であることが予想され、従来の電子顕微鏡法等のミクロ観察手法を用いた同定は容易ではない。また回復あるいは再結晶の初期状態において、化学分析等の手法によりその平均組成からNbの存在状態を定量的に判断することも極めて難しい。このような理由により、回復や再結晶の初期におけるNbの存在状態とその役割については必ずしも明確になっていないのが実状である。

アトムプローブ電界イオン顕微鏡(AP-FIM)はそのようなNbの存在状態を明確化する数少ない解析手法の一つであり^{12,13)}、主に金属材料中に存在する2~3nm以下の極微細析出物やクラスターの組

⁽¹⁾ 先端技術研究所 解析科学研究部 研究員
千葉県富津市新富20-1 ☎ 293 ☎ (0439)80-2869

⁽²⁾ 鉄鋼研究所 鋼材第二研究部 主任研究員

⁽³⁾ 君津技術研究所 主任研究員

⁽⁴⁾ 鉄鋼研究所 鋼材第二研究部 主幹研究員

成・構造解析, 更にはそれらの分布測定に用いることが可能である。

本研究では, 熱間加工オーステナイト(γ)組織の回復抑制に対するNbの役割を明らかにするために, まずAP-FIM法によりオーステナイト(γ)未回復再結晶組織中のNbの存在状態を解析し, 次いで, Nbが回復の開始を抑制するメカニズムを検討した上で, Ti, V, Mo等の外の合金元素に比べてその抑制能力が高い理由についても併せて考察した。

2. 実験方法

供試材は低炭素のSi-Mn鋼に0.017mass%の微量Tiを添加したものを基本とし, これにNbを0~0.122mass%までの範囲で4段階に変えたものを真空溶解, 圧延, 水冷することによって作製した。表1に供試材の成分及び製造条件を示す。次に, 熱間加工における回復・再結晶の初期段階をシミュレートするために1 250°Cで 1.2×10^3 s保持し, 一旦Nbを固溶状態にした後にHeガスにより約1sで加工温度(950~1 150°C)まで急冷し, その温度で10s保持した後に歪速度 $10s^{-1}$ で2段の加工試験を行った。図1に加工フォーマスタでの試験条件を示す。

本実験では回復率及び再結晶率の指標として, 軟化率 X_s を定義してNbの回復・再結晶の抑制効果を評価した。この値は, 1回目, 2回目加工時のそれぞれの降伏応力を σ_1, σ_2 とし, 1回目加工時の最大真応力を σ_m としたときに, $X_s = (\sigma_m - \sigma_2) / (\sigma_m - \sigma_1)$ から算出した⁹⁾。本実験では降伏応力を与える歪量として $\epsilon = 0.05$ を用いて X_s を計算した。なお, 本加工条件である歪速度 $10s^{-1}$, 予歪量0.15は静的な回復と再結晶が起こる加工条件に対応している⁹⁾。

続いて未回復状態におけるNbの存在状態を明らかにするために, TEM(日立HF-2000)及びAP-FIM(VG FIM-100)による組織観察を行った。ここでTEMは比較的大きい析出物の存在を確認するために使用した。TEMの薄膜試料は5%過塩素酸-95%酢酸の混合液を用いたツイング電解研磨法により, またAP-FIMの針状試料はりん酸-クロム酸混合液を用いた電解研磨法により作製した。AP-FIM観察は映像ガスとしてNeを用いて行い, またAP分析は

表1 供試鋼の化学組成及び製造条件(mass%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Ti	Nb	N
NB0	0.040	0.15	1.50	0.009	0.002	0.28	0.27	0.017	-	0.0021
NB5	0.040	0.15	1.47	0.009	0.002	0.28	0.27	0.017	0.047	0.0023
NB10	0.039	0.15	1.49	0.009	0.002	0.28	0.27	0.017	0.098	0.0024
NB12	0.039	0.15	1.49	0.009	0.002	0.28	0.27	0.017	0.122	0.0027

Rolling condition: 150kg vacuum melting→rolling (195mm→20mm, finish rolling temperature>950°C)→water cooling

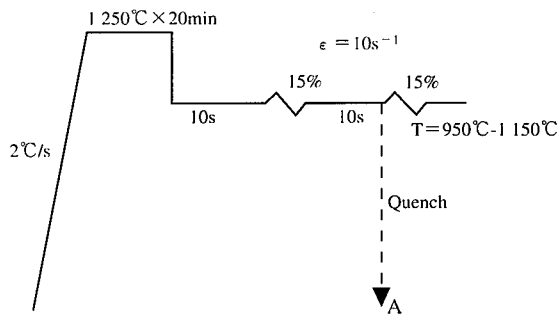


図1 加工フォーマスタ試験条件

$V_{DC} = 5 \sim 15kV$, パルス比(V_p/V_{DC}) = 16%の条件で行った。

3. 実験結果

3.1 軟化率に及ぼすNb添加量と加工温度の影響

図2は軟化率 X_s に及ぼすNb添加量と加工温度の影響を示す。軟化率 $X_s = 1$ は完全に回復・再結晶が進行完了したことを意味している。図2から明らかなように, 同一加工温度で比較するとNb添加量が多いほど回復・再結晶が抑制されている。例えば加工温度950°Cの場合を見ると, Nb無添加材では $X_s = 0.29$ であり, 回復に加え再結晶も一部進行している⁹⁾と考えられるが, 一方0.10mass%以上のNb添加材では $X_s = 0$ となり回復・再結晶が著しく抑制されており, Nbの回復遅延効果は明らかである。

3.2 未回復材中のNbの存在状態

本節では, 回復抑制材中での加工誘起析出粒子の有無を明らかにした結果を示す。TEM, AP-FIMで組織観察した試料は, 0.098% Nb添加鋼(NB10)を1 250°C溶体化処理後, 950°Cで歪速度 $10s^{-1}$ で15%の加工を行い10s保持した後に急冷したものである。

3.2.1 未回復材のTEM観察結果

写真1は抽出レプリカ法により抽出した析出物のTEM写真を示す。図中には粒径20~30nm程度の(Ti, Nb)(N, C)が認められている。これら粗大な析出物は加工後10S間の保持中に形成したものと考えにくく, 1 250°Cの溶体化処理で固溶しなかった析出物と考えられる。また, 同一材料の薄膜TEM観察結果においても, 上述の炭窒化物を除いて加工誘起粒子と考えられる少なくとも粒径2nmを超える析出物は全く観察されなかった。以上のTEM観察結果はNbが固溶状態で存在していることを強く示唆している。しかしながら, 一般に数nmのNbの析出物に関してはTEMでその存在が認められない場合においてもAP-FIMで確認されることが報告されている¹⁴⁾。そこでTEMでは観察が困難なクラスターレベルの加工誘起した析出物の存在の有無に注目し, 以下のAP-FIM観察を行った。

3.2.2 未回復材のAP-FIM解析結果

写真2は未回復材の典型的なAP-FIM像であり, 試料表面の原子面を1枚づつ電界蒸発させたときの連続写真である。鋼中に数nmのNbCが存在するとNbCは母相の鉄に比べて特に明るい領域として観察され, 更に原子面を数枚蒸発させた場合にも明るい領域の移動はない¹³⁾ことが知られているが, 写真2の結果では少なくともそのような領域は認められない。更に図中に矢印で示したような輝点

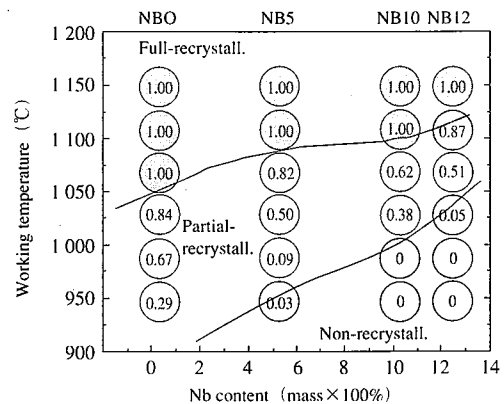


図2 軟化率 X_s に及ぼす加工温度とNb添加量の影響

の場合もそれぞれ1原子面の蒸発により消滅していることから、少なくともクラスターや析出物としての存在は否定される。本実験では同様なAP-FIM観察を500原子面以上(深さに換算して約140nm以上)について行ったがすべて同じ結果であった。AP-FIM像中の個々の輝点がNbであるか否かは直接同定できないが、次のAP分析の実測値と統計処理で示すようにNbは固溶状態で存在しているものと結論できる。

図3は未回復再結晶材のAP-FIM像におけるマトリックス部分から得られたAP分析の質量スペクトルを示したものである。この結果では、 $M/ne = 31.0$ に Nb^{3+} イオン、 $M/ne = 46.5$ に Nb^{2+} イオン、 $M/ne = 35.5$ に NbN^{3+} イオンの3種計21個のNbイオンが検出されている。全検出イオン数は30000個であり、検出されたNbイオン数を濃度に換算すると 0.070 ± 0.015 (at%)になり、添加Nb量(0.062 at%)にほぼ相当していることになる。

図4は上記3種のNbイオンから求めたNb濃度プロファイルを示す。ここで、Nbの濃度プロファイルは全検出イオンを120イオンごとに250のブロックに分割し、各ブロック毎のNb濃度を求めた。つまり濃度プロファイル中の個々のデータポイントは120個の平均濃度を示し、仮に鋼中に析出物が存在している場合には析出物の大き

さに応じたピークが出現する。なお、濃度プロファイルの横軸は $(100)_{Fe}$ 1原子面あたり25個のイオンが検出されたことから、(Feの(100)面の面間隔) \times (検出イオン数/25)により深さに換算した。ここで図4を見ると、析出物に由来するピークは全く観察されていない。この結果は、Nbがマトリクス中でほぼランダムに存在していることを示している。

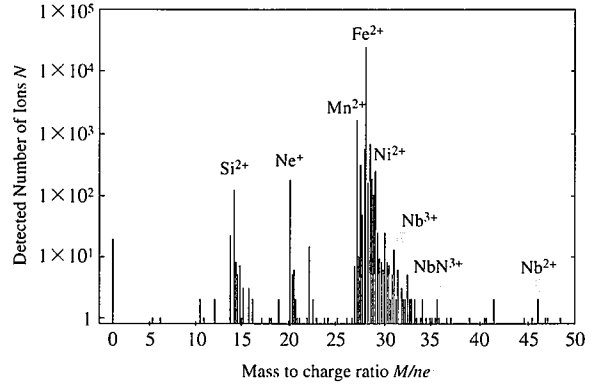


図3 未回復材のAPスペクトル

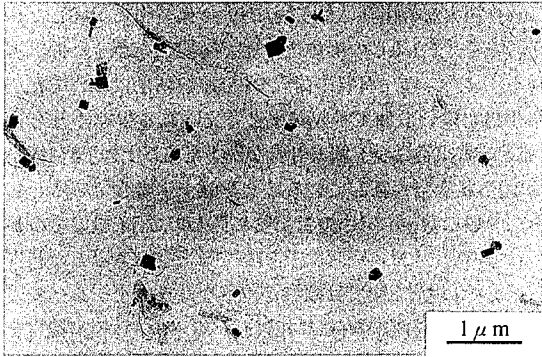


写真1 未回復材の抽出レプリカ像 (NB10, 950°Cで加工後10s保持した後急冷したもの)

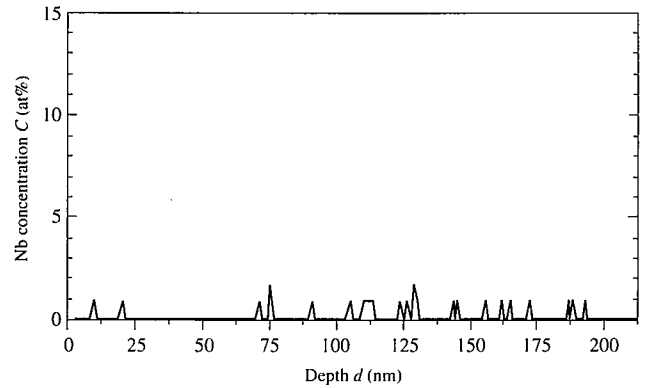


図4 未回復材におけるNbの濃度プロファイル

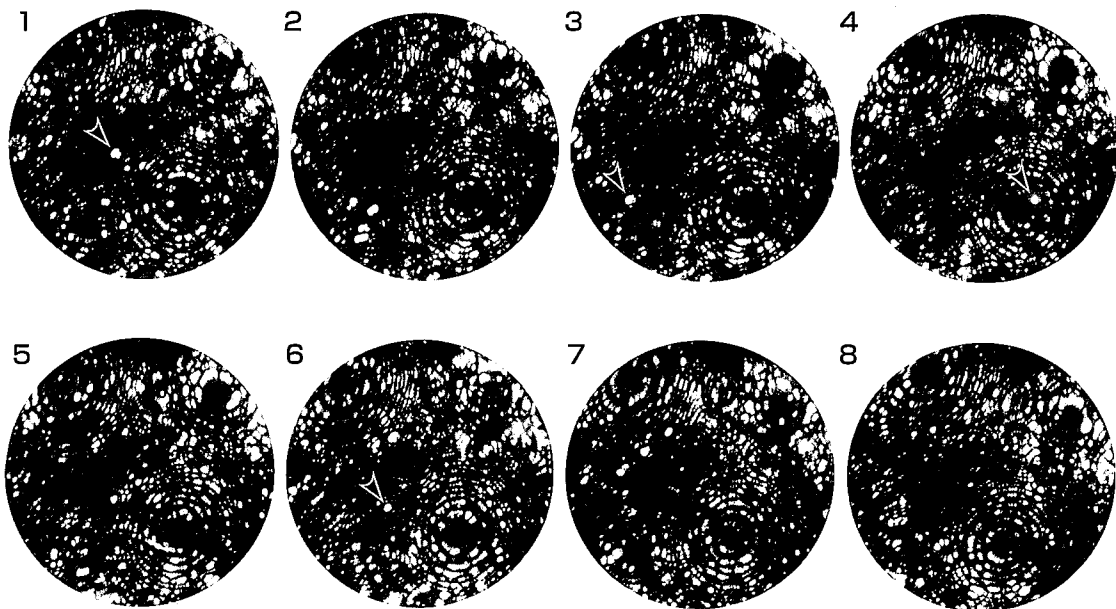


写真2 未回復材の電界蒸発時のAP-FIM連続写真(NB10, 950°Cで加工後10s保持した後急冷したもの)

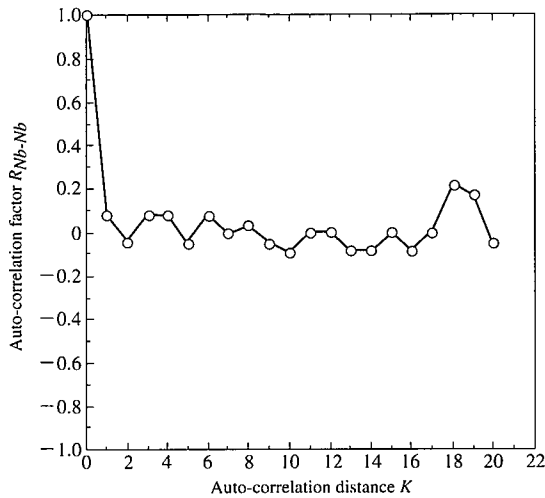


図5 未回復材における自己相関係数

表2 未回復材中のAP分析中のNbの頻度分布

Detected number of Nb ions in one block	0	1	2	3 ≤
Frequency	229	19	2	0

図5は図4と同じく3種のNbイオンから求めたNbの自己相関関数(auto-correlation function)¹²⁾を示す。自己相関関数 $R_{x-x}(k)$ は、マトリクス中における特定原子Xの分布を統計的に表したもので、以下の式により計算した。

$$R_{x-x}(k) = \frac{N}{N-k} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{N-k} (X_i - \bar{X})(X_{i+k} - \bar{X})}{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2} \quad \dots\dots (1)$$

式中で X_i はi番目のブロックのX原子の平均濃度を表している。ここで1ブロックは120個のイオンに相当している。また、 k は相関距離(auto-correlation distance)と呼ばれるもので、本実験において $k=1$ は120個のイオンを分析したときの分析深さ約0.9nmに相当している。一般に、ある原子がクラスターや析出物を形成したり、あるいはスピノーダル分解のように特定周期の濃度揺らぎがあると、自己相関関数のある特定の k の位置で $R_{x-x}(k)$ が1に近づく。逆に固溶状態のように完全にランダムである場合には特定の相関は示さない。ここで図5の $R_{Nb-Nb}(k)$ の相関グラフを見ると、ほとんど相関が見られない。このことから統計的にもNbが単原子状態でランダムに存在しているといえる。なお、図中で $k=18$ (約16nm)の位置にわずかに相関が認められるが、これはAP-FIM観察した材料の添加Nb量(0.062 at %)では2000個に1個でNbが検出される確率が大いために生じた相関であり、Nb間の相互作用に基づく本質的な相関ではないと考えられる。これは表2に示すように1個のブロック(120イオン)中で2個以上のNbイオンが検出された回数が2回のみであることから裏付けられる。

以上のTEM観察、FIM観察、AP分析結果は、未回復材中にNbクラスターあるいは析出物が存在していないことを明確に示している。すなわち、回復開始の遅延は、固溶状態(単原子状態)で存在するNbが原因であることは明らかである。

4. 考 察

4.1 AP-FIMの観察領域内に含まれる空孔及び転位の量

AP-FIM解析の結果、回復再結晶初期段階において固溶状態のNb

により回復が抑制されることが示された。しかしながら、AP-FIM法ではNb原子と空孔・転位との位置関係までは特定できていない。そこで、まずAP-FIM観察中に捕えたと考えられる空孔及び転位の量を見積もってみることにする。

一般に加工を行うと、転位同士の切り合いにより空孔が生じる。この空孔は過剰空孔と呼ばれ、熱平衡空孔と区別される。加工により形成される過剰空孔量 C_v はfcc金属中では次式で与えられる¹⁵⁾。

$$C_v = a \cdot \varepsilon^n \quad \dots\dots (2)$$

ここで ε は歪量、 a 、 n はそれぞれ定数であり、 ε が大きい場合は $a \sim 10^{-2}$ 、 $n \sim 2$ になる¹⁴⁾。(2)式が本供試材にも適用可能となると、15%の加工直後に導入される過剰空孔量は約 10^{-4} 程度と見積もられる。この量は950℃で存在する熱平衡空孔量 $\sim 10^{-8}$ に比べかなり多いが、実際には空孔の拡散は極めて速いため(950℃における純鉄中での空孔の拡散係数 $D = \sim 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ ¹⁶⁾)、この過剰空孔は950℃で10s保持している間に大部分は転位上に消滅すると考えられる。ただし、次節で述べるような空孔と溶質原子との相互作用による空孔移動の抑制もあるため、観察材中の空孔濃度は必ずしも明確ではない。

一方、加工により導入される転位密度 ρ は下式で与えられる¹⁷⁾。

$$\rho = N \cdot \varepsilon^\gamma \quad \dots\dots (3)$$

ここで ε は歪量、 N 、 γ はそれぞれ定数であり、 $N \sim 10^{11}$ 、 $\gamma \sim 1$ になる¹⁷⁾。(3)式に基づくと、15%の加工直後の転位密度は $\sim 10^{10} \text{cm}^{-2}$ と見積もられ、これは鉄マトリクス中の濃度に換算すると 10^{-5} 程度に相当する。

写真2中のAP-FIM像で見えている原子数は数万個程度であると考えるので、上で見積もった加工直後の空孔・転位濃度からすると、空孔は視野内の1原子面当たり数個、転位は数原子面当たり1個は存在すると考えられる。一方、AP-FIM像の1視野内に存在するNb原子の数は少なくとも10個以上であり、空孔や転位の数に比べ十分多い。

このAP-FIM観察では、少なくとも500層以上の原子面を蒸発させ100個以上の転位を見ている。すなわち、回復再結晶に寄与する空孔や転位は十分に観測できていることになる。従って、そのAP-FIM観察においてNb(C, N)等の析出物やクラスターの存在が認められていないということは、空孔や転位と固溶状態のNbとの相互作用が回復抑制原因であることを示唆している。

4.2 回復抑制に及ぼすNbの効果

本節では空孔及び転位の再配列段階である回復段階に注目し、鉄鋼材料で広く添加されている合金元素であるNb, Ti, V, Moの4元素を取り上げ、固溶状態でのこれら元素と格子欠陥との相互作用について考察する。そしてNbが他元素と比較して回復抑制効果が著しい原因を検討する。

4.2.1 空孔移動に及ぼす溶質原子の影響

回復開始遅延に及ぼす固溶Nbの効果としては、まず原子空孔の移動抑制が考えられる。空孔-溶質原子対の移動を無視した近似計算によると、溶質原子を含む金属中での空孔移動の速さは、純金属中のそれに比べて見かけ上、 $\{1 + AC \cdot \exp(E^v_s/kT)\}^{-1}$ 倍になる¹⁵⁾。ここで C は溶質原子の濃度、 E^v_s は空孔-溶質原子の結合エネルギー、 T は絶対温度、 A は定数を表しており、 C が高いほど、また E^v_s が大きいほど空孔の移動速度は遅くなる。橋口¹⁸⁾は溶媒原子に対する溶質原子の直径の差 Δd と電荷の差 ΔE により E^v_s を整理している。また、堂山¹⁹⁾はAl中の合金元素と空孔との結合エネルギーの測定結

果を基に、溶質元素の固溶限の対数と空孔・溶質原子の結合エネルギー E^{V-S} の間に負の相関があるとしている。溶質原子を固溶させた時に格子をひずませやすく周囲の電子状態を変化させやすいものほど空孔結合による内部エネルギーの変化が大きく、更に Δd や ΔE が大きい溶質原子は一般的に固溶度が小さいことを考慮すれば、これらの整理は結合エネルギーの本質を捕えていると考えられる。そこで、実測データがないFe中の空孔と溶質原子との相互作用について固溶限との関係から類推し、他の合金元素との比較で回復抑制効果について考えてみる。

表3に1000°Cでの γ -Fe中でのNb, Ti, V, Moの固溶限を示す²⁰⁾。固溶限はNb<Ti<V<Moの順に大きくなっているの、堂山の結果¹⁹⁾に基づくと、 E^{V-S} はNb>Ti>V>Moの順に小さくなると考えられる。従って空孔移動の遅延効果もこの順に小さくなることが類推される。NbはTi, Vよりも熱間加工組織の回復・再結晶の開始を遅らせる元素として知られているが^{8,21)}、その理由としては、Nbが空孔の移動を抑制することでそれに伴う転位の運動を抑制する能力が高いことが一因と考えられる。

4.2.2 転位移動に及ぼす溶質原子の影響²²⁾

溶質原子と転位の相互作用を、原子の大きさと電荷から見て寸法効果と剛性率効果の2点のみが重要だとすると、らせん転位と溶質原子間の準静的な相互作用力 F^{S-D} は $|\epsilon'_G + a \cdot \epsilon_b|$ に比例する²³⁾。

$$F^{S-D} \propto |\epsilon'_G + a \cdot \epsilon_b| \cdots \cdots (4)$$

ここで ϵ'_G , ϵ_b はそれぞれ溶質原子とFe原子間の剛性率の差、サイズ効果を表しており、溶質原子の剛性率、金属結合半径を G_S , r_S とすると、 $\epsilon'_G = (G_S - G_{Fe}) / G_{Fe}$, $\epsilon_b = (r_S - r_{Fe}) / r_{Fe}$ である。 a は $a = 4K(1 + \nu) / (1 - 2\nu)$ で表され、 ν はポアソン比、 K はバルク定数である。

表4は γ -Fe, Nb, Ti, V, Moの金属結合半径と剛性率²⁴⁾から算出した $\|\epsilon'_G + a \cdot \epsilon_b\|$ を示している。定数 a の値としては降伏応力の値を最もよく説明し得る値として $a = 3$ を用いた²³⁾。結果をみると $\|\epsilon'_G + a \cdot \epsilon_b\|$ はNb>Ti>Mo>Vの順に小さくなっている。このような簡単な計算からも、相互作用力 F^{S-D} の相対値のみに注目した場合に、転位とNb原子との相互作用力 F^{S-D} がTiの場合には同程度であり、またVやMoのそれよりは大きいことが容易に類推できる。刃状転位と溶質原子との相互作用力の大きさも、以上のらせん転位の場合と同様の結果となる。このようにNb原子は転位の移動に対しても大きな抵抗力となると考えられ、これが他の合金元素と比較して回復抑制能力が高い一因であると思われる。

表3 1000°Cにおける γ -Fe中のNb, Ti, V, Moの固溶限(at%)

Nb	Ti	V	Mo
0.43	0.57	0.85	1.16

表4 $\|\epsilon'_G + a \cdot \epsilon_b\|$ と各パラメータの計算値²⁴⁾

Solute atom in γ -Fe	Shear modulus G_s [GPa]	Atomic radius r_s [nm]	$ \epsilon'_G $	$ \epsilon_b $	$\ \epsilon'_G + a \cdot \epsilon_b\ $
Nb	37.5	0.143	0.54	0.11	0.87
Ti	45.6	0.147	0.44	0.14	0.86
V	46.7	0.132	0.43	0.02	0.50
Mo	125.6	0.136	0.54	0.05	0.70

($G_{Fe} = 81.6$, $r_{Fe} = 0.129$)

4.2.3 回復抑制に及ぼす溶質原子の拡散能の影響

溶質原子と空孔・転位との相互作用力の大きさに加えて、加工後に速やかに溶質原子と空孔・転位と結びつくかが回復抑制能力の評価に重要であると考えられる γ -Fe中の不純物拡散定数²⁴⁾から計算した1000°C, 1秒間での拡散距離 \sqrt{Dt} は、Nb, Ti, Mo, Vでそれぞれ31nm, 27nm, 23nm, 19nmである。一方、(2), (3)式より類推される欠陥間の平均距離は空孔・転位の場合いづれも数10nmのオーダーであり、拡散距離と比較すると同じオーダーになっている。従って、加工後数秒以内にはこれら溶質原子は確実にこれら欠陥と結びついているものと思われる。

ここで、各々の溶質原子の拡散距離を比較すると、Nbが最も大きく、次いでTi, Mo, Vの順になっている。この大きさは、各溶質原子の回復開始の抑制能力の大きさとほぼ一致している。加工直後においてNbはこれら溶質原子の中でも最も速く転位や空孔と結びつくことと予測され、前述した相互作用力の大きさに加えて、この拡散能の高さもNbの大きな回復抑制の原因になっているものと考えられる。

4.2.4 侵入型溶質原子-置換型溶質原子対による回復抑制への影響

図3に既に示したように質量スペクトル中の $M/m_e = 35.5$ の位置にNbN³⁺イオンが検出されている。過去の実験^{11,25)}及び計算結果^{26,27)}によると、950°Cにおいては加工後1~10sでNb(C, N)の析出が開始するとされている。本実験では、加工後10s保持後の試料を観察しているの、このNb-NペアはNb(C, N)析出核形成の極初期段階と考えられる。鋼中の添加元素の濃度から考えるとNb-Cペアを作る確率の方が高いと考えられるが、Nb-Nペアの方が結合力が強い(相互作用パラメーター $\epsilon_{Nb-N} = -52$, $\epsilon_{Nb-C} = -115$ (at 1000°C)²⁸⁾のために本分析条件ではNb-Nイオンのみが検出されたものと思われる。Nb-NあるいはNb-Cのペアが、Nb原子単独の場合に比べどの程度空孔や転位の補足能力を持つかは定量的には不明である。

このような置換型溶質-侵入型溶質双極子対は過去に報告されており^{29,32)}、この対形成により単一原子よりも転位と強い相互作用を行うようになる^{29,30)}との報告や、Fe-0.15%Ti合金鋼においてTi原子の周囲に形成されたCあるいはNとのクラスターが形成されたときに硬化が観察される報告³¹⁾がなされている。従って、本研究の場合もNb-Nになることで転位との相互作用を強め、このことが回復抑制に対し重要な役割を果たしている可能性も高い。この点は今後更に検討すべき課題と考えられる。

5. 結 言

AP-FIM, TEMを用いることにより熱間加工を受けたオーステナイト(γ)組織の回復段階における鋼中Nbの存在状態の観察を行い、以下の諸点を明らかにした。

1)加工誘起析出粒子が存在せず、Nbが固溶状態(単原子状態)で

粒内に分布している状態で、熱間加工組織の回復が抑制され得る。
 2) 固溶状態のNbはTi, V, Moより空孔移動とそれに伴う転位の移動を抑制する能力が高いと推定され、これがNbが有する著しい回復遅延効果の原因になっていると推測される。また、 γ 中での拡散速度が大きいことも遅延の一因になっていると考えられる。
 3) 回復初期段階において、Nbの一部はNb-Nベアとして存在し、転位移動を抑制している可能性がある。
 4) AP-FIM法は、鋼中での添加元素の存在状態を原子オーダーで、かつ定量的に評価し得る有力な解析手法である。

謝 辞

本研究を行うに当たり、日鐵テクノロジー(株)の森川博文氏には有益な御指導、御助言を頂きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Philips,R., Duckworth,W.E., Copley,F.E.L. : JISI. 202, 593 (1964)
- 2) Cahn,J.W. : Acta Metall. 10, 789 (1962)
- 3) 関根 寛, 丸山 忠克 : 鉄と鋼. 58, 72 (1972)
- 4) Weiss,L., Jonas,J.J. : Met. Trans. 10A, 831 (1979)
- 5) Nes,E., Ryun,N., Hunderi,O. : Acta metall. 33, 11 (1985)
- 6) Burke,M.G., Cuddy,L.J., Piller,J., Miller,M.K. : Mater. Sci. Tech. 4, 113 (1988)
- 7) Irani,J.J., Burton,D., Jones,J.D., Rothwell,A.B. : Iron Steel Inst. Spec. Rep. 104, 1967,p.110
- 8) Ouchi,C., Sampei,T., Okita,T., Kozasu,I. : Hot Deformation of Austenite, J.B.Ballance edited,AIME, 1976,p.316
- 9) 大内千秋 : 鉄と鋼. 70, 291 (1984)
- 10) Jonas,J.J., Akben,M.G. : Met. Forum. 4, 92 (1981)
- 11) Yamamoto,S., Ouchi,C., Osuka,T. : Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite. P.J.Wray, A.J.DeArdo eds. Warrendale, PA, AIME, 1982, p.613
- 12) Miller,M.K., Cerezo,A., Hetherington,M.G., Smith,G.D.W. : Atom Probe Field Ion Microscopy. Oxford, Clarendon Press,1996
- 13) Uemori,R., Chijiwa,R., Tamehiro,H., Morikawa,H. : Appl. Surf. Sci. 76/77, 255 (1994)
- 14) Uemori,R., Tanino,M. : J.de Physiq. 48, C6-339(1987)
- 15) 日本金属学会 : 転位論 - その金属学への応用 -, 丸善, 1971, 第1章
- 16) 幸田成康 : 金属物理学序論. コロナ社, 1989, p.93
- 17) Ham,R.K., Jaffrey,D. : Phil. Mag. 15, 247 (1967)
- 18) Hashiguchi,R. : J.Phys. Soc. Japan. 20, 625 (1965)
- 19) Doyama,M. : Phys. Rev. 148, 681 (1966)
- 20) Kubaschewski,O.:Iron Binary Phase Diagrams.Springer-Verlag,1982
- 21) 前原泰裕, 邦武立郎, 藤野允克 : 鉄と鋼. 67, 138 (1981)
- 22) Maruyama,N., Uemori,R., Sugiyama,M. : Mater.Sci.Eng.A.へ投稿中
- 23) Fleischer,R.L. : Acta Metall. 11, 203 (1963)
- 24) Brandes,E.A.,Brook,G.B.: Smithells Metals Reference Book. 7th edition.Butterworth Heinemann,1992, Sec.15
- 25) Dutta,B., Sellars,C.M. : Mater. Sci. Technol.3,197 (1987)
- 26) Arieta,F.G., Sellars,C.M. : Low-Carbon Steels for the 90's. R.Asfahani,G.Tither eds. Warrendale, PA, TMS,1993, p.101
- 27) Liu,W.J. : Metall. Trans. 26A, 1641 (1995)
- 28) Zou,H., Kirkaldy,J.S. : Met. Trans. 22A,1511 (1991)
- 29) Hasson,D.T., Arsenault,R.J. : Treatise on Material Science and Technology. New York, Academic Press. 1972, p.179
- 30) Gouzou,J., Wegria,J., Habraken,L. : Metall. Rep.CRM. 33, 65(1972)
- 31) Pickering,H.W., Kuk,Y., Sakurai,T. : Appl. Phys. Lett. 36, 902(1980)
- 32) Svensson,L.E., Henjered,A. : Mater.Sci.Tech.1, 1094(1985)