

塗装焼付硬化型鋼板の粒界偏析炭素量の定量観察

Quantitative Observation of Grain Boundary Carbon Segregation in Bake Hardening Steels

高橋 淳^{*(1)}
Jun TAKAHASHI

杉山 昌章^{*(2)}
Masaaki SUGIYAMA

丸山 直紀^{*(3)}
Naoki MARUYAMA

抄 録

鋼材各種の粒界偏析元素定量観察のニーズに応えるため、3次元アトムプローブによる粒界観察技術を構築し、極低炭素塗装焼付硬化型鋼板(BH鋼板)の粒界偏析炭素原子の定量観察の結果を報告した。粒界偏析状態はその粒界性格に依存することから菊池パターン解析によって粒界角評価も行なった。本材料の主な粒界である大傾角粒界の炭素偏析濃度は約2at%、偏析幅は約2nmと見積られた。この結果から、全粒界に偏析している炭素量は約2wtppm(8atppm)と推測された。この値は粒内固溶炭素量に比べ非常に小さく、粒界偏析炭素が実際に焼付硬化量に与える寄与分はそれ程大きくないものと考えられる。

Abstract

For the quantitative analysis of grain boundary segregation elements in various types of steel materials, grain boundary observation techniques using a three dimensional atom probe were constructed. This paper demonstrates the quantitative analysis of carbon atoms segregating on grain boundaries in ultra low carbon bake-hardening (BH) steel sheets. Since the segregation state depends on their boundary characteristics, the grain boundaries of specimens were characterized from Kikuchi pattern analysis before probing. The concentration and width of carbon segregation on large angle grain boundaries, which were the main boundaries of this material, were quantified to be about 2 at % and 2 nm, respectively. From this result, the total amount of carbon atoms segregating on all grain boundaries was estimated to be about 2 wt ppm (8 at ppm). This value is very small compared to the intragranular solute carbon, and thus the contribution of the segregating carbon to bake hardenability is not so large.

1. 緒 言

鋼材特性に影響する鋼中の添加元素の存在状態やその挙動を調べることは、鋼材設計上、非常に重要とされる。透過型電子顕微鏡(TEM)等の観察技術の発達によって、鋼中の元素偏析の観察が高精度で行われるようになってきたが¹⁾、更に高い空間分解能と濃度検出限界を求める場合、3次元アトムプローブ(3D-AP)法が最も有効な方法と考えられる。反面、アトムプローブ法では観察領域が非常に小さいため、均一分布した元素状態分析は容易であるが、局所領域を分析するためには、目的の領域を含む測定試料の作製が求められる。特に、鋼中に存在する結晶粒界を観察する場合、粒界面を針試料先端部に位置させた試料を作製する必要がある^{2,5)}。

本報では、3D-APの一つの応用として、塗装焼付鋼板(BH鋼板)の粒界偏析炭素原子の定量観察を実践し、高確率での観察を可能とする粒界観察基礎技術を構築するとともに、本手法の問題点を抽出する。BH鋼板の時効性、焼付硬化性に粒界偏析炭素(C)が影響を及ぼすことが報告されているが^{3,6)}、結晶粒サイズ等の他の要因との区別が難しいこともあり不明な点が多い。本論分では試料として極低炭

素BH鋼板を用い、炭素偏析状態を定量し粒界偏析総量の見積りを行う。

2. 供試鋼

表1に本実験で使用した極低炭素BH鋼板供試鋼の化学成分値(質量%)を示す。実験室にて熱間圧延後、圧延率80%の冷間圧延を行い、厚さ0.8mmの薄板とした。再結晶焼鈍は800℃×60sの条件で行い、50℃/secの冷却後、350℃×180sの過時効処理を行った。1%のスキンパス圧延を加え、BH鋼板試料を作製した。この薄鋼板から試験片を切り出し引張試験を行った。焼付硬化量(BH量)は、2%の予歪み印加後170℃にて20分間時効させ、再度引張試験を行い、上降伏点の上昇分として求めた。表2に本鋼板の機械的性質と平均粒径を示す。C量が34ppmと高目であるため、平均値で80MPaを超える高いBH量を示していた。

表1 供試鋼化学成分(重量%)
Chemical composition of sample steel (wt%)

C	Si	Mn	P	N	sol.Al	Ti
0.0034	0.006	0.49	<0.002	0.0022	0.014	0.009

^{*(1)} 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員 工博
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL: (0439)80-2169

^{*(2)} 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 工博

^{*(3)} 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部 主任研究員 Ph.D.

表2 機械特性試験結果
Mechanical properties of sample steel

Grain size (mm)	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	BH* (MPa)
15.2	211	326	81

* 2% prestrain→170°C×20min

また、3D-AP用の試料はスキンプス圧延前の薄鋼板の中央部から、0.25mm角に切り出した棒状試料を使用した。

3. 試料加工

粒界観察には粒界部を含むAP用針状試料の作製が必要であり、本実験では集束イオンビーム(FIB)装置(日立製作所製FB2000A)を用いて試料作製を行った^{4,5,10)}。電解研磨によって針形状にした試料をFIBのステージに取り付け、任意形状走査ビームを用いて粒界を先端部に位置させる加工を行った。最初は試料をビーム方向から大きく傾け走査イオン顕微鏡(SIM)によって粒界位置を観察し、その上部をイオンビームで切断した。SIM観察では、チャネリング現象によって方位の異なる結晶粒にコントラスト差が生じることから粒界位置を認識できる。粒界上部を切断した後、試料をビーム方向に平行にし、リング状に走査したイオンビームを使って針状に加工した。試料内部への照射ダメージを極力防ぐため、仕上げ加工後は側面からのSIM観察を全く行わず、装置から取り出しTEMによって粒界位置を確認した。

このようなFIB加工とTEM観察を交互に行うことで、針先端から50~200nmに粒界を含み、かつ粒界部の針口径がより小さくなるように加工した。粒界位置から先端部を少し残す理由は、粒界部まで照射ダメージ層を到達させないためであり、この部分はAP測定前に電界蒸発によって除去した。また、粒界位置の針口径を小さくする理由は、このサイズがプローブ電圧を決めることになるため、より低電圧でプローブすることによって試料の破壊を抑制するためである。写真1に、粒界を先端位置に含む針状試料の加工フローをSIM観察した例を示す。

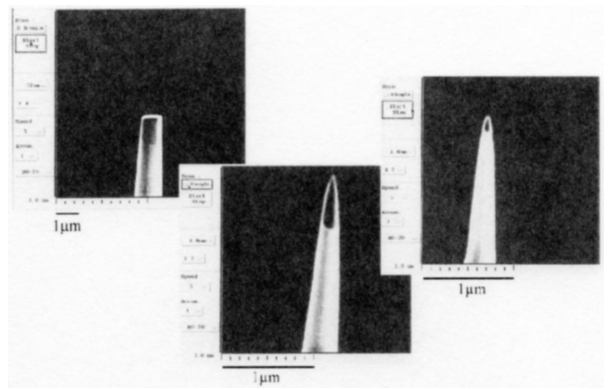


写真1 FIB加工フロー
FIB fabrication flow by SIM observation

4. 粒界角測定

観察する粒界偏析原子の分布状態はその粒界性格を考慮した上で議論することが望ましいため、AP測定前に針先端部の粒界前後の菊池パターンをTEMナノプローブによって測定し、粒界角を決定した⁹⁾。厳密な意味で粒界性格を記述するためには、粒界をはさむ二つの結晶の相対的な方位関係と粒界の方位を決める必要があるが¹¹⁾、本実験では各試料の粒界角(misorientation angle)と回転軸(rotation axis)を求めた。

図1に菊池パターン解析例を示す。菊池帯の指数付けは帯幅と方位から容易に行える。粒界を形成する二つの結晶粒においてそれぞれ3つのポールを選び、各結晶粒の方位行列を求めた。座標の取り方は全部で24通りあるため、各座標における回転行列を計算することで24個の回転角が求まる。この中で最も小さい角が粒界角となる。図中の表に示したように、この例では、粒界角は $\phi = 47.7^\circ$ 、回転軸は $l = [-0.830, -0.306, -0.467]$ であった。

写真2に粒界観察を行った3試料のTEM明視野像を示した。表3には、菊池パターン解析から求めた3試料の粒界角と回転軸を示す。3試料の粒界はすべて大傾角粒界であった。同じBH鋼板試料

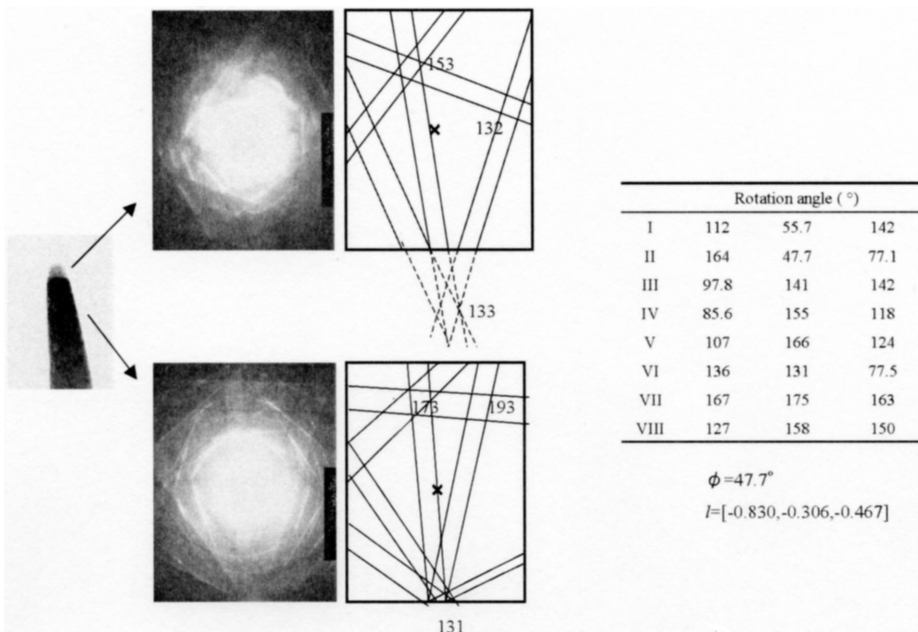


図1 菊池パターンによる粒界解析例
Example of grain boundary characterization by Kikuchi pattern analysis

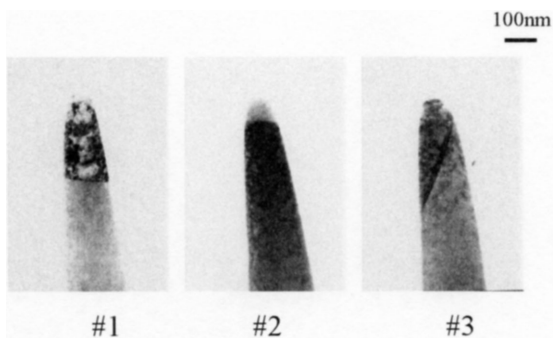


写真2 粒界試料先端部のTEM明視野像

TEM bright field images of specimen tips including a grain boundary

表3 粒界角測定結果
Results of grain boundary characterization

Specimen	Misorientation angle (°)	Rotation axis
#1	47.0	[-0.863, 0.473, -0.178]
#2	47.7	[-0.830, -0.306, -0.467]
#3	53.4	[0.016, 0.071, -0.704]

を、電子線後方散乱回折パターン法(EBSP)によって測定した結果は、30~60°の角を有する、対応粒界以外の大傾角粒界がほとんどであった。従って、本実験で行った3試料の粒界はこの鋼板を代表するものとみなして良いものと考ええる。

5. 実験結果

5.1 3D-AP測定結果

試料の先端部の不用な部分(FIB加工によるダメージ層を含む)を電界蒸発によって除去し、FIM像上で粒界部を確認した後にプローブを開始した。測定温度を65~75Kに設定し、Neガスを 1×10^{-8} Torr以下導入した⁵⁾。これは電界蒸発電圧を下げ針先端部の破壊を防止するためである。

図2~4は、測定データを3次元再構築した粒界部の原子マップを示す。図中矢印はプローブ方向を示す。各図には粒界試料のTEM写真を方位を合わせ挿入した。Cは通常、質量電荷比6のC²⁺と12のC⁺として検出されるが、Cの偏析濃度が高い領域では、質量電荷比24の複合イオンC₂⁺としても検出される。これを分離表示した。図2はプローブ方向にほぼ垂直な粒界試料の結果である。C原子はこの粒界面に強く偏析している様子が観察される。一方、Siは粒界位置に偏析は示していない。図3もプローブ方向にほぼ垂直な粒界試料

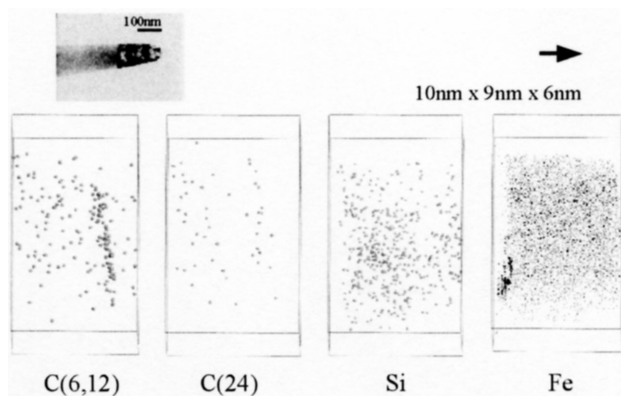


図2 3次元原子マップ(#1)
3D elemental maps of specimen #1

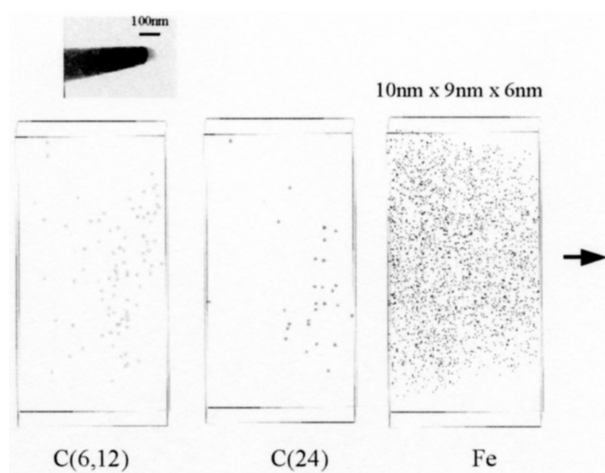


図3 3次元原子マップ(#2)
3D elemental maps of specimen #2

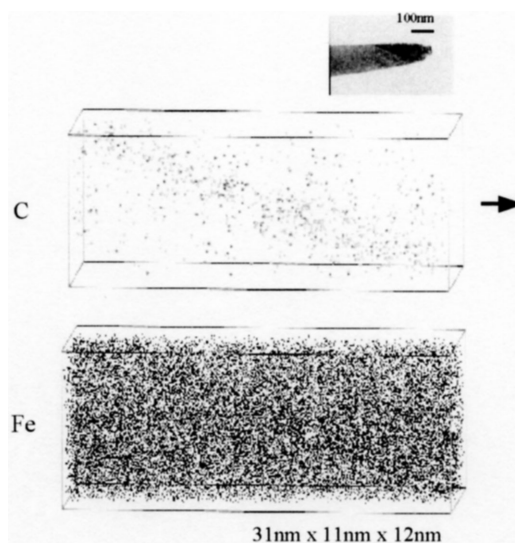


図4 3次元原子マップ(#3)
3D elemental maps of specimen #3

の結果である。これはNeを導入せず高真空下で取ったデータでありノイズが非常に少なくなっていた。図4は粒界面が針試料方向に対し大きく傾斜した粒界試料の測定結果であり、傾斜した粒界面に沿って、C原子(C²⁺, C⁺, C₂⁺)が強く偏析している様子が観察される。粒界面にはSi, Mn等の合金元素は全く偏析していなかった。

5.2 元素定量化

以上の結果からC偏析状態の定量解析を行う。粒界部の偏析量を見積もるためには、粒界面に対して垂直にBoxを切り出しラダーダイアグラムから偏析濃度等を求める⁵⁾。図5に解析例を示す。ラダーダイアグラムの横軸はBoxの深さ方向の全原子積算を示し、縦軸はC原子数を示す。グラフの勾配がC原子濃度を示し、勾配が大きい部分が粒界偏析部に対応している。図からC原子偏析濃度は2.4at%、偏析領域幅は0.86nmと見積もられた。また粒界部以外の領域のC量は0.23at%と見積もられるが、この値は実際の固溶C量の10倍以上の濃度に相当する。この原因はバックグラウンドノイズをC原子と誤認識していることによるが、粒界偏析濃度の1/10以下であるため偏析濃度の見積りには影響しない。

図中粒界部には、固溶C量とバックグラウンドノイズを差し引いて85原子のCが検出されている。検出器のイオン検出率を60%とすれば、単位粒界面当りの偏析Cの原子数は $86/0.6 = 142$ atomsとなる。

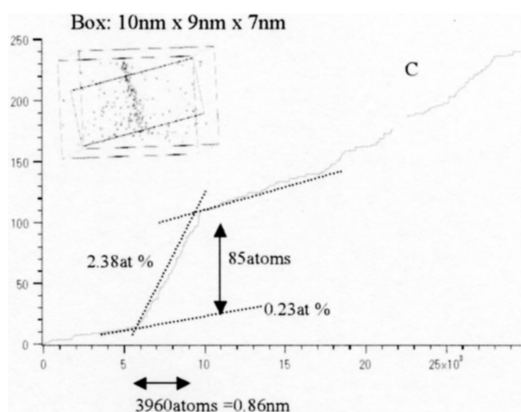


図5 ラダーダイアグラム解析例
Example of ladder diagram analysis

表4 粒界C定量観察結果

Quantitative results of grain boundary carbon segregation

Specimen	Concentration (at%)	Width (nm)	C-excess (at/nm ²)
#1	2.4	0.86	1.7
#2	2.4	1.26	2.5
#3	1.1	5.6	3.1

粒界の面積はBoxの断面積85nm²によって与えられるため、求める単位粒界面当りの偏析Cの原子密度は、142 / 85 = 1.7 atoms/nm²となる。この値は“C-excess”と定義される¹²⁾。本解析によって得られたC偏析定量結果を表4にまとめた。

以上の結果より、極低炭素鋼のBH鋼板のC原子の粒界偏析平均濃度は約2at%と見積もられた。この濃度はC添加量の100倍以上、C固溶量の200倍以上に相当する。偏析濃度と偏析幅の値は試料によって多少ばらついている。この原因のひとつにはBoxの切り出し方が粒界面に垂直ではないことが考えられる。従って、粒界偏析量を定量比較するためには、単位粒界当りのC増加量を表すC-excessを用いることが有効である。粒界面とプローブ方向の角度が小さい場合には、試料先端部の粒界部の表面形状が理想形からずれプローブ方向に垂直方向に空間分解能が低下する効果(Local magnification effect)が顕著になることも考えられる^{5,13)}。

6. 粒界偏析総量見積り

本実験から得られた粒界C偏析量から、C原子の粒界偏析総量の見積りを行う。立方体粒の一辺をD、粒界偏析幅をW=2aとすれば粒界体積率R_bは次式で与えられる。

$$R_b = \frac{D^3 - (D - 2a)^3}{D^3} = 3(W/D) - 3(W/D)^2 + (W/D)^3 \quad (1)$$

平均粒径Dを約15 μm、粒界幅Wを2 nmとすると粒界体積率はR_b = 4.0 × 10⁻⁴となる。C原子の粒界面偏析濃度を2 at%とすると、粒界面偏析総量は次のように求まる。

$$2 \text{ at}\% \times 4.0 \times 10^{-4} = 8.0 \text{ at ppm} = 1.7 \text{ wt ppm} \quad (2)$$

粒界偏析総量を直接実験から定量した例はほとんどないが、極低炭素鋼板のC粒界偏析総量を化学分析と内部摩擦から推測した報告によれば、粒界偏析総量を約6 wt ppmと見積もっている¹⁴⁾。本実験結果はこの値の半分以下であった。一方で、粒界偏析C原子やN原子が、BH特性と遅時効特性に大きく寄与するとの報告もある^{6,9)}。しかし約2 wt ppmの値は、10~20wt ppmと推測される固溶C量と比較してもかなり小さいため、粒界偏析したCが粒内転位を固着する

形での、直接のBH特性へ影響は少ないものと考えられる。さらに、粒界へのCトラップエネルギーは焼付温度に比べても十分に大きく、170℃で抜け出すことは考え難い。

結晶粒のより正しい近似として14面体構造(最も簡単な構造として切頂八面体)を仮定した見積りでも立方体近似より10%ほど増加するに過ぎず¹⁵⁾、粒界偏析総量の見積りに大差は生じない。むしろ、実際の薄鋼板の結晶粒は、結晶粒径に分布があること、粒形状は非対称であること、結晶粒表面にミクロな凹凸があることなどから、実際の粒界面偏析総量はこの評価値より高くなることが予想される。しかし、仮にこのような効果によって2倍になったとしても4 wt ppm程度であり、粒界偏析Cが直接BH特性に及ぼす影響は限定されるものと考えられる。

7. 現状課題と今後の展開

3D-AP測定時の針試料の破壊を抑制するためにNeガスを微量添加した。そのため、本実験では高真空下での測定に比べバックグラウンドノイズレベルが高くなった。このノイズ上昇は微量添加元素の検出下限を悪化するとことになる。Neガスの導入なしに高真空下で測定することが理想であり、このためには、試料の破壊リスクを抑えるため、試料口径をさらに小さくする等の工夫が必要と考える。

本実験で示したように、鋼材特性に影響を与える局所領域を定量観察するためには、試料作製技術が鍵となる。今後の応用として特定粒界のサンプリングを行うことを目的に、FIB装置付属のマイクロサンプリングシステムによる試料作製を試みた。写真3に特定粒界サンプリングの例を示す。FIB-SIMで鋼材断面を観察し、特定位置の粒界部を含む領域を円柱形状に切り出し、これを針の台座にタングステン蒸着によって取り付け、FIBの任意形状加工ビームによって針状加工した。写真中には針先端に粒界面が含まれていることが示されている。今後解決すべき技術課題は多いが、このような技術を応用発展させることによって、局所領域観察が可能となると考える。

8. 結 言

3D-APの応用として、BH鋼板中の粒界偏析炭素量の定量観察を実践し、全粒界に偏析している炭素量の見積りを行った。本実験を通し、鋼中の粒界偏析元素を高効率で定量観察する技術を構築すると共に、本技術の問題点の抽出を行った。今後、これらの先端解析技

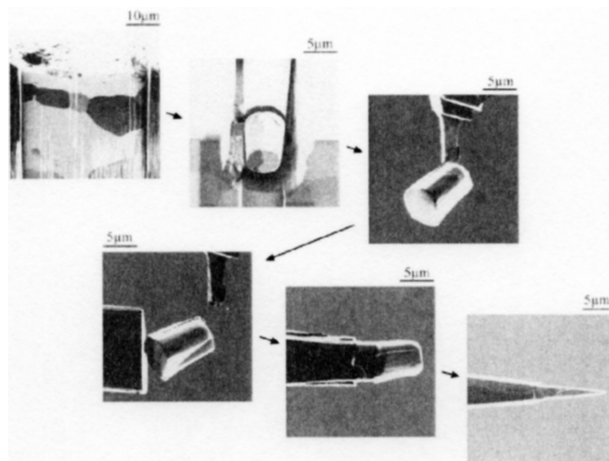


写真3 FIBマイクロサンプリング応用
Application by FIB microsampling method

術を利用し粒界偏析元素が関与した諸現象の解明等に応用して行けるものと考ええる。

謝 辞

本研究には、物質・材料研究機構 材料研究所ナノ組織解析グループの3D-AP装置(EC-TAP)を使用させて頂いた。有意義な議論をしていただいた、グループリーダー宝野和博博士、D. H. Ping博士、大久保忠勝博士には心より感謝する。

参考文献

- 1) 代田暁平, 谷中隆志, 森山和彦: までりあ. 39, 151 (2000)
- 2) Karlsson, L., Nolden, H.: Acta metall. 36, 13 (1988)
- 3) Krakauer, B.W., Hu, J.G., Kuo, S.-M., Mallick, R.L., Seki, A., Seidman, D.W., Baker, J.P., Loyd, R.J.: Rev. Sci. Instrum. 61, 3390 (1990)
- 4) Seto, K., Larson, D.J., Warren, P.J., Smith, G.D.W.: Scripta Mater. 40, 1029 (1999)
- 5) Maruyama, N.: Ph.D Thesis. Oxford University, 2001
- 6) 花井諭, 竹本長靖, 徳永良邦, 水山弥一郎: 鉄と鋼. 68, 1169 (1982)
- 7) 大沢紘一, 木下正行, 西本昭彦: 高強度鋼研究の進歩. 日本鉄鋼協会, 1989, p.44
- 8) 山崎義男, 今中誠, 森田正彦: 日本特許出願公開. 平7-300623
- 9) 金子真二郎, 清水哲雄: 日本特許出願公開. 2000-297350
- 10) Larson, D.J., Foord, D.T., Petford-Long, A.K., Anthony, T.C., Rozdilsky, I.M., Cerezo, A., Smith, G.D.W.: Ultramicrosc. 75, 147 (1998)
- 11) 幾原雄一, 山本剛久: 電子顕微鏡. 37, 51 (2002)
- 12) Hondros, E.D., Seah, M.P.: Physical Metallurgy, North Holland, Amsterdam, 1983, p.855
- 13) Miller, M.K., Smith, G.D.W.: Atom Probe Microanalysis. Principles and Applications to Materials Problem, Material Research Society, Pittsburgh, 1989
- 14) 山崎義男, 岡田進, 佐藤進, 加藤俊之: 極低炭素鋼板の金属学. 日本鉄鋼協会, 1993, p.217
- 15) Cahn, J.W.: Acta Metall. 4, 13 (1956)