

鉄再結晶中のNb, MoによるSolute Drag効果の定量解析

Quantitative Analysis on the Solute Drag Effect of Nb and Mo during Primary Recrystallization of α -Fe丸 山 直 紀^{*(1)}
Naoki MARUYAMAGeorge D.W. SMITH^{*(2)}

抄 録

特定界面近傍での原子レベルの溶質分布観察技術の応用例として、鉄の一次再結晶界面へのNbおよびMoの溶質偏析挙動を3次元アトムプローブ(3D-AP)法により観察した結果を示した。回復再結晶の初期からセル境界あるいは亜粒界に溶質が偏析し、また優先成長する再結晶界面にも溶質が偏析していることを初めて定量的に確認し、いわゆる溶質引き摺り(Solute Drag: SD)効果により回復再結晶が抑制されていることを実証した。Nb添加による強い再結晶抑制効果は溶質/界面間の強い相互作用に基づくこと、さらに移動界面での溶質偏析プロフィールはCahnのSDモデルにより比較的良く予測されうことを示した。

Abstract

Atomic-scale interface segregation behavior of Nb and Mo during different stages of recrystallization of α -Fe was investigated using a three-dimensional atom probe (3D-AP). Solute segregation of Nb or Mo was found at cell boundaries and subgrain boundaries in the early stage of recovery and recrystallization, and also at recrystallization interfaces, implying that the retardation of recovery and recrystallization by the addition of Nb or Mo can be caused by solute drag (SD) effect. Atom probe analysis also revealed that stronger solute-interface interaction is the main reason for the larger retardation effect of recrystallization by Nb addition. The comparison of measured solute profiles with calculated solute profiles showed that Cahn's SD model gives a reasonable fit to solute profiles for migrating interfaces.

1. 緒 言

鋼中に意図的に添加される添加元素あるいは不可避免的に混入する不純物元素は、鋼中に存在する格子欠陥に多かれ少なかれ偏析することは良く知られている。このうち結晶粒界や異相界面は代表的な偏析サイトであり、再結晶、粒成長、相変態界面の移動抑制効果を通じて鋼の結晶粒径や集合組織形成に間接的に影響を及ぼしたり、あるいは粒界脆化あるいは粒界強化を通じて直接的に鋼の機械的特性に影響を及ぼしたりする。このため、偏析挙動を定量的に把握することはきわめて重要であるが、従来利用されてきたオージェ電子分光法や分析電子顕微鏡法では測定できる界面が破壊により現出するものに限られるという問題、あるいは分析空間分解能の問題でその適用は限られたものであった。

ところで、界面に偏析した溶質原子はその界面が移動する際に界面と共に移動(拡散)するために、そこで自由エネルギーを消費し、その結果溶質がない場合に比較して界面移動を遅延させることが知られている。この効果はSolute Drag(溶質引き摺り:以下SD)効果と呼ばれ、理論面、実験面で数多くの報告がなされてきている¹⁾⁻⁸⁾。しかしながら、分析技術の限界から移動界面での溶質の偏析が実測された例はほとんどなく、その効果の実証と理論との対比が待たれ

ていた。

本報告では、優れた分析空間分解能を有する3次元アトムプローブ法以下、3D-AP⁹⁾を用いて、強い再結晶抑制効果を有することが知られているNbと弱い効果のMoについて、鉄の再結晶界面での溶質偏析挙動を原子レベルで実測した結果を示す。加えて、代表的なSDモデルであるCahnのモデル²⁾と3D-AP結果との対比を行った結果を示す。

2. 実験条件

円筒形状(8mm径×12mm)のFe, Fe-0.09%Nb, Fe-0.18%Mn(at%)の成分からなる試験片を650°C, 725°Cあるいは800°Cまで加熱し、歪速度10s⁻¹, 75%の圧下率で熱間圧縮加工を行い、次いで等温で種々の時間保持し、その後ガス急冷することで様々な段階の再結晶状態を凍結した試料を作製した。その後、圧縮された試験片の中心部からアトムプローブ測定用の試験片を採取し、電解研磨で針状とした後、前報と同様の方法で収束イオンビーム加工装置(FIB)中で成長する再結晶界面が試料先端部に位置するような加工を行った¹⁰⁾(写真1)。次いでTEM内で菊地パターン解析によりその界面の粒界性格を決定した後、3D-AP装置に挿入し、測定を開始した。

^{*(1)} 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部 主任研究員 Ph.D.
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL:(0439)80-2870

^{*(2)} FRS, Professor, Department of Materials, University of Oxford
Parks Road, Oxford, OX1 3PH, United Kingdom +44-1865-273737

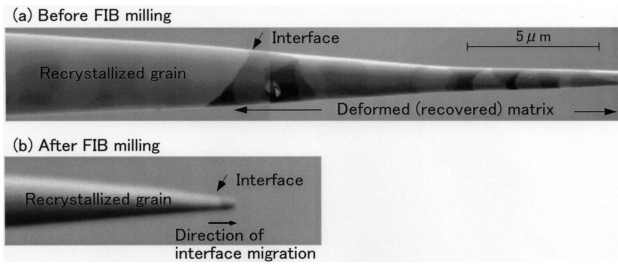


写真1 FIB加工による再結晶界面測定用の針状試料の作製 (a) 加工前、(b) 加工後の2次電子像
FIB secondary electron images of an atom probe field ion specimen (a) before and (b) after FIB milling. The specimen is Fe-0.09Nb alloys held for 1000 s at 725°C.

3. アトムプローブ観察結果

図1は650°Cで圧縮加工後、等温保持した時の再結晶率の時間変化を示す。図1および写真2に示すようにNb, Mo添加いずれでも再結晶の抑制効果が見られたが、その効果はNbの方が大きかった。保持中のミクロ組織は、熱間加工直後にはセル状であったものが、境界がより明確な亜粒界に変化し、それと並行して特定の結晶粒(再結晶粒)が優先的に成長し始め、最終的には全体が再結晶粒で埋め尽くされるという経時変化を辿っていた(写真3)。従って、もしNb, Mo添加による再結晶抑制効果がSD効果によるものであるならば、再結晶界面(再結晶/マトリックス間の界面)あるいはマトリクス内の亜粒界に何らかの溶質の集積が起こっている可能性がある。

図2は725°Cでの熱間加工直後のセル粒界および100秒保持後の亜粒界へのNb偏析挙動を3D-APで実測した結果を示す¹¹⁾。界面を横切る方向のラダー図から見てとれるように、熱間加工直後において微弱かつブロードではあるがNbの偏析が存在しており、100秒保持後ではNb-excess(Nb)で1.2[原子/nm²]程度のさらに明瞭なNb偏析が確認された。図3は大傾角粒界を有する再結晶界面のNb偏析に関するラダー図および界面濃度プロファイルである¹¹⁾。同様に図4(a)にMoの結果を示す。図中には再結晶界面の移動方向が矢印で示され

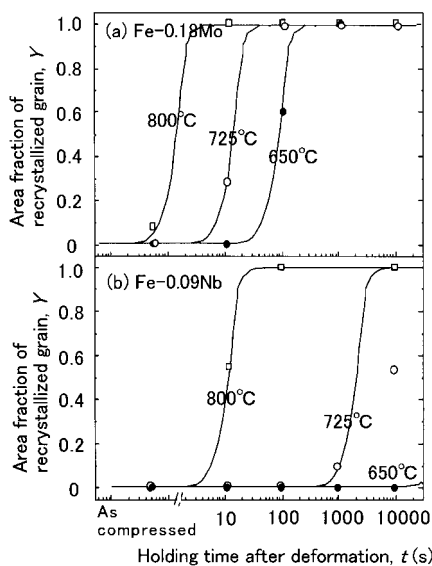


図1 Fe-0.09NbおよびFe-0.18Mo合金の等温保持中の再結晶率変化
The change of recrystallization fraction with holding time t determined by optical micrographs and the fitted curves.

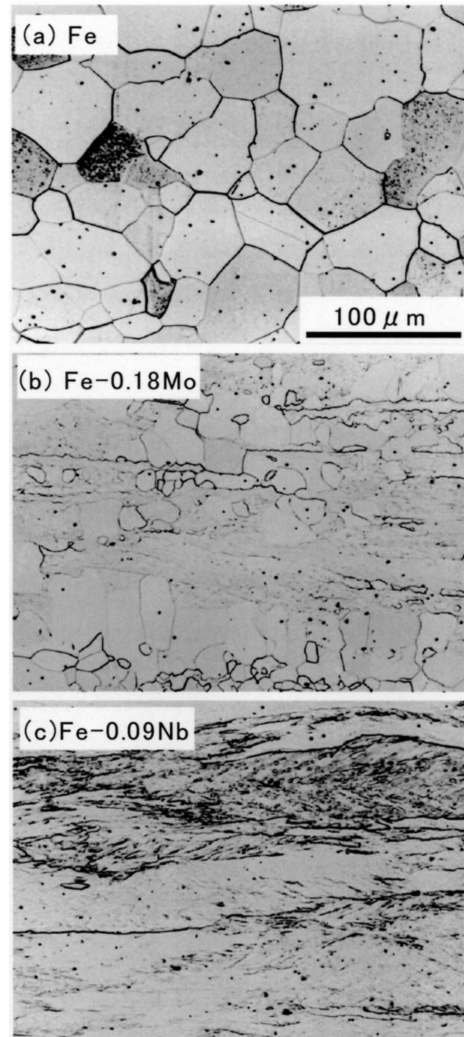


写真2 725°Cで熱間加工後100秒保持した後の(a) Fe、(b) Fe-0.18Mo および(c) Fe-0.09Nb合金の光学顕微鏡組織
Optical micrographs showing the microstructure after hot compression and holding for 100 s at 725°C in (a) pure Fe, (b) Fe-0.18Mo and (c) Fe-0.09Nb binary alloys.

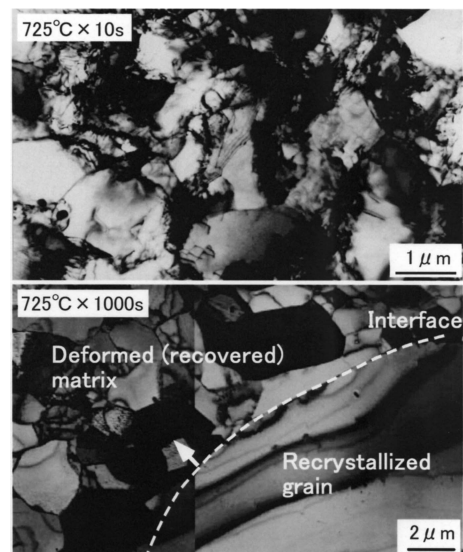


写真3 (a)回復再結晶初期(725°C×10秒保持)および(b)再結晶進行段階(725°C×1000秒保持)にあるFe-0.09Nb合金のTEM組織
TEM micrographs on the (a) early stage (725°C×10 s) and (b) later stage (725°C×1000 s) of recrystallization in Fe-0.09Nb alloy.

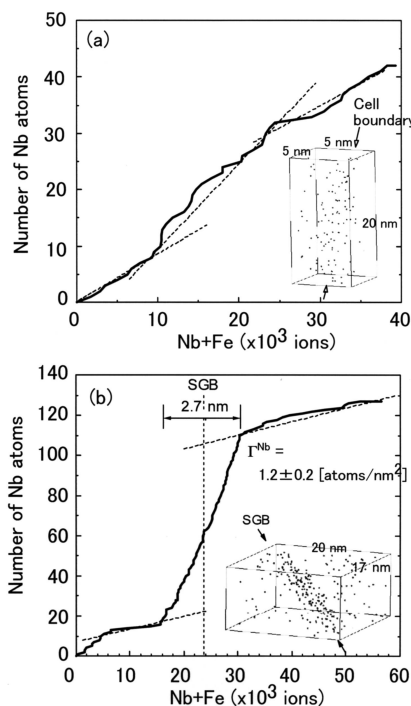


図2 (a) 熱間加工直後および(b) 100秒保持後(725°C)のFe-0.09Nb合金中におけるセル粒界あるいは亜粒界垂直方向のNbのラダーダイアグラム。図中にはNbの3次元原子マップを示す。
A ladder diagram across (a) cell boundary in Fe-0.09Nb alloy quenched just after hot-compression at 725°C, and (b) across subgrain boundary with misorientation of 10° in Fe-0.09Nb alloy held for 100 s at 725°C. Inset in the figures shows a 3D atom map of Nb.

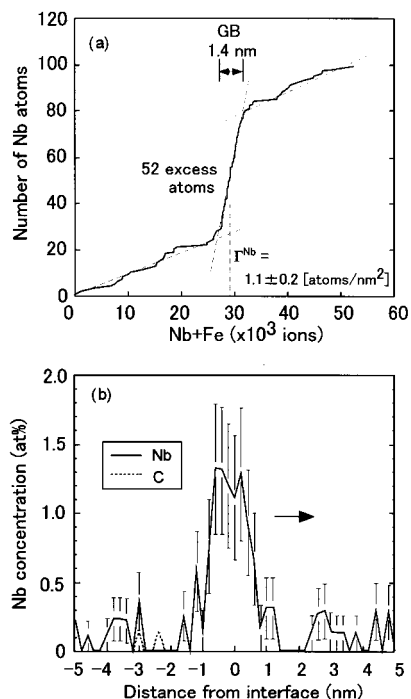


図3 Fe-0.09Nb合金の再結晶界面における(a) Nbのラダーダイアグラム、および(b) NbとCの濃度プロファイル(等温保持条件: 725°C×1000秒)。エラーバーは測定の統計誤差(±)を示す。図中にはNbの3次元原子マップを示す。
(a) A ladder diagram of Nb and (b) concentration profiles of Nb and C across recrystallization interface with a misorientation of 10° in the Fe-0.09Nb alloy held for 1,000 s at 725°C, measured by the 3D-AP. The error bar in (b) was taken to ± for the measured number of solute atoms (only for Nb).

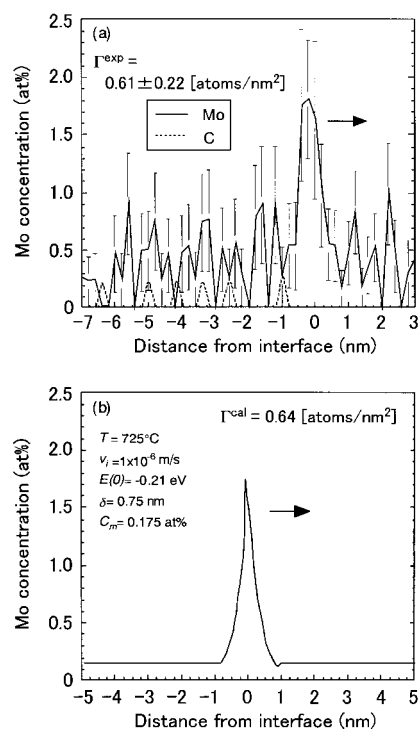


図4 Fe-0.18Mo合金中の再結晶界面における(a) MoとCの濃度プロファイル(等温保持条件: 725°C×10秒)および(b) CahnのSDモデルから計算したMoの濃度プロファイル
(a) Measured concentration profiles of Mo and C across recrystallization interface with a misorientation of 13° in Fe-0.18Mo alloy held for 10 s at 725°C, and (b) a concentration profile of Mo calculated from Cahn's solute drag model.

ているが、これはFIB加工前の2次電子像(写真1)から判断している。優先的に成長した再結晶界面へのNb, Mo偏析は明らかであり、このことからセル粒界あるいは亜粒界形成に至る回復段階と特定粒の優先成長が起こる再結晶段階にいずれについてもSD効果による抑制効果が働いていると推測された。

NbとMoを比較するとNbの方が高いNb-excess量であり、この傾向は完全に再結晶した試料についても同様であった¹²⁾。このことはNbの方が界面と強い相互作用を有していることを示すものであり、Nbの強い再結晶抑制効果の原因がこの相互作用の大きさの違いに起因することを示唆している。界面への溶質偏析幅については1~2 nm程度であり、界面垂直方向に数原子層以上の拡がりを持って分布していた。なお、図3と図4の濃度プロファイルには不純物として鋼中に約20 at-ppm含有するCの分布も併せて示しているが、各界面へのC偏析は無いことからNbあるいはMo単身でのSD効果であると結論できる。

4. CahnのSDモデルによる溶質プロファイルとの比較¹¹⁾

Cahn²⁾はある系に与えられた全駆動力 P が、溶質が存在しない場合に界面移動に費やされる駆動力 P_{int} と溶質引き摺りに必要な駆動力 P_{SD} との和に等しいとして、 P を界面の移動速度 v_i 、界面垂直方向の溶質/界面間の相互作用エネルギー $E(x)$ 、界面垂直方向の拡散係数 $D(x)$ の関数で表現した。

$$P = P_{int} + P_{SD} \\ = \frac{v_i}{M_{int}} + \frac{\alpha C_m v_i}{1 + \beta^2 v_i^2} \quad (1)$$

ここで P_{int} と P_{SD} はそれぞれ溶質が無い時の界面移動に必要な駆動力と溶質引き摺りに必要な駆動力、 M_{int} は溶質が無い時の界面易動度、 C_m はマトリクス中の平均溶質濃度であり、 v_i は $E(x)$ 、 $D(x)$ の関数で与えられる変数である。

このモデルによれば、移動界面の溶質プロファイル $C(x)$ は界面垂直方向の原子流束との関係から v_i 、 $E(x)$ 、 $D(x)$ と下式の関係がある。従って、実験値として v_i 、 $E(x)$ 、 $D(x)$ を与えれば、この拡散方程式を解くことにより $C(x)$ を求めることができる。

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \left[\frac{D}{x} + \frac{D}{kT} \frac{E}{x} + v_i \right] \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{1}{kT} \left[-\frac{D}{x} \frac{E}{x} + D \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} \right] C = 0 \quad (2)$$

図4(b)はCahnのモデルから予測される725°Cでの移動界面のMo溶質プロファイルを示している¹¹⁾。なお、計算に用いた各パラメータは以下のように求めた。界面移動速度 v_i はsite saturated nucleationを仮定したAvramiの式に図1に示した再結晶率の時間変化を代入することにより求めた¹²⁾。溶質/界面間の相互作用エネルギー $E(x)$ は完全に再結晶させば平衡状態にある試料の溶質プロファイルを測定し、Cahnのモデルに従ってその相互作用を界面直上で最大値となる楔形の分布関数として求めた¹³⁾。界面垂直方向の拡散係数 $D(x)$ は実験的に求めることは困難であるので、再結晶の駆動力を0.5MPa程度と仮定し、他のパラメータを代入した上で(1)式から概算した。

鉄中の溶質拡散係数は文献(14)の値を用いた。

図4(b)に示すように、計算された溶質プロファイルは濃度の最大高さ、偏析幅、計算されるMo-excessのいずれについても3D-AP結果(図4(a))と比較的良好一致を示している。Nbに関しても同様の結果が得られており、本比較により溶質偏析プロファイルはCahnのモデルにより合理的に再現しうることが確認された。なお、計算プロファイルには移動方向前面にMo濃度が減少する領域があるが、3D-APの実験誤差範囲内の変化でありこの部分の議論はできない。ただし供試鋼の成分や熱処理条件の最適化、アトムプローブ測定条件の最適化でこの部分の議論は可能になると考えられ、この点は今後の課題である。

5. 結 言

原子レベルの分析分解能を有する3D-AP法を分析手法として、また特定界面を有する針状試料作製技術としてFIB法を適用することで、従来測定技術では困難であった鉄の再結晶界面のNb, Moの溶質偏析挙動をはじめて明らかにした。溶質Nb, Mo単身によるSD効果により再結晶抑制効果が現れていることを実証し、Nb添加による強い再結晶抑制効果はNbと粒界間の強い相互作用によるものであると結論した。また、CahnのSDモデルにより予測される溶質偏析プロファイルは実験結果と比較的良好一致することが示された。

6. 謝 辞

3D-AP実験に関して有益な助言をいただいたOxford大学のA. Cerezo教授に、またSDモデルの計算に関して助言をいただいたMcMaster大学のH. Zurob博士に謝意を表する。

参考文献

- 1) Lücke, K., Detert, K.: Acta Metall. 5, 628 (1957)
- 2) Cahn, J.W.: Acta Metall. 10, 789 (1962)
- 3) Hillert, M.: The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids. Institute of Metals Monograph and Report Series. No.33. Institute of Metals, London, 1969, p.231
- 4) Purdy, G.R., Brechet, Y.J.M.: Acta Metall. Mater. 43, 3763 (1995)
- 5) Liu, Z.-K., Shen, J.: Proc. Int. Conf. On Martensite Transformations. Ed. Wayman, C.M., Perkins, J., Montrey Institute of Advanced Studies, Carmel, CA, 1993, p. 317
- 6) Liu, Z.-K.: Metall. Mater. Trans. A. 28A, 1625 (1997)
- 7) Suehiro, M., Liu, Z.-K., Shen, J.: Acta Mater. 44, 4241 (1996)
- 8) Suehiro, M.: ISIJ inter. 38, 547 (1998)
- 9) Cerezo, A., Godfrey, T.J., Sijbrandij, S.J., Smith, G.D.W., Warren, P.J.: Rev. Sci. Instrum. 69, 49 (1998)
- 10) Larson, D.J., Foord, D.T., Petford-Long, A.K., Liew, H., Blamire, M.G., Cerezo, A., Smith, G.D.W.: Ultramicroscopy. 79, 287 (1999)
- 11) Maruyama, N., Smith, G.D.W.: Mater. Sci. Forum. in press (2004)
- 12) Maruyama, N.: D. Phil Thesis, Univ. of Oxford, 2000
- 13) Maruyama, N., Cerezo, A., Smith, G.D.W.: Mater Sci. & Eng. A353, 126 (2003)
- 14) 及川: 鉄と鋼. 68, 11 (1982)