

# 等温時効におけるフェライト鋼中TiC析出挙動の アトムプローブ解析

## Atom Probe Analysis on Precipitation Kinetics of TiC in Isothermal Aging of Ferritic Steel

小林 由起子\*      高橋 淳      川上 和人  
Yukiko KOBAYASHI      Jun TAKAHASHI      Kazuto KAWAKAMI

### 抄 録

各種鋼材の高強度化のために、TiC等の炭化物の析出現象を利用した析出強化が広く用いられている。析出物を強化に有効に活用するためには、析出粒子のサイズ、個数密度の制御が重要であるが、そのためには析出強化機構の理解に加え、炭化物の析出挙動 (precipitation kinetics) を理解する必要がある。独自のフェライト鋼を考案し、等温時効熱処理によって亜時効領域から過時効領域に至る TiC 析出状態を有するモデル鋼を実現した。三次元アトムプローブを用い、析出粒子のサイズ、個数密度、固溶 Ti 濃度の時効変化を詳細に観察し、TiC 析出物の核生成、成長過程を捉えた。それらは古典的核生成理論に基づく析出計算から示唆される特徴を有していた。計算結果と異なる点も見られ、その原因を議論した。

### Abstract

**Titanium carbide (TiC) has been used for particle strengthening in engineering steel. Understanding the precipitation kinetics is important to control the precipitation state and the consequent strengthening. Elaborated ferritic model steels showed under-aging, peak-aging and over-aging regions of particle strengthening due to isothermal aging. The evolution of particle size, number density and amount of dissolved Ti atoms were investigated in detail by atom probe tomography and the samples were considered to cover the stages from nucleation to coarse growth of TiC. The evolution of size distribution of the precipitates was compared with that simulated by a conventional model and origin of the difference between the experimental and the calculated results was discussed.**

## 1. 緒 言

析出強化は金属材料の基本的な強化機構の一つであり、鉄鋼材料においても古くから活用されてきた。析出強化鋼の代表的な合金添加元素である Ti, Nb, V 等を添加すると鋼中に TiC, NbC, VC 等、またそれらが複合した炭化物を生成するが、これらの炭化物は硬質であり微細なうちから析出強化に有効に作用し<sup>1)</sup>、また溶解度積が小さいため微量添加でも大きな析出強化が実現される。また、これらの炭化物はオーステナイト中の方が固溶限が高いため、オーステナイト中で固溶させてフェライト変態に伴って著しく過飽和となることを利用して高個数密度の析出が可能となる。

したがって、実際の鉄鋼材料中で炭化物を析出強化を目的に利用するためには、オーステナイト/フェライト変態界面またはフェライト変態後に析出させるのが一般的であ

る<sup>2,3)</sup>。析出強化を大きくするためには、微細な析出粒子とし高個数密度に分散させる必要があり、そのためには当該析出物の析出挙動 (precipitation kinetics) を理解することが重要である。しかしながら、変態中や変態後に析出する場合、核生成サイトが界面、転位、フェライト母相と様々な形態があり、析出挙動は簡単ではない。また変態が連続的に起こり、それに伴い析出が開始することから、変態を伴う鋼で析出初期から成長が進んだ過程までの一貫した炭化物の析出挙動について調べることは難しかった。

析出挙動を調べるためには、他の合金系で行われるように溶質原子が過飽和に固溶した状態で凍結させ、再度加熱する時効熱処理の方法がある。しかしながら炭素鋼においては、炭化物の溶体化温度から急冷するとマルテンサイトに変態し高密度の転位が生成するため、その後の時効においてやはり析出挙動への転位や回復の影響が分離できない。そこで著者らは、成分系を工夫し、溶体化処理温度で

\* 先端技術研究所 解析科学研究所 主幹研究員 千葉県富津市新富 20-1 〒 293-8511

も変態のないフェライト鋼を用いることで、転位密度の低いフェライト母相に均一に TiC を析出させたモデル鋼の作製に成功した。これにより TiC 粒子 1 個当たりの転位に対する抵抗力の粒子サイズ依存性を初めて見積もることができた<sup>4)</sup>。

本モデル鋼では、変態および変態に伴う転位密度変化やその後の時効による回復が起きないため、Ti および C が過飽和に固溶した状態を初期材としてフェライト母相における炭化物の核生成、成長の素過程を調べることができる。また、析出物の観察には、三次元原子プローブ（以下 Atom probe tomography: APT）を用いることで、固溶原子から析出物を生成するに渡って漏れなく観察することを狙った。本稿においては、上述のフェライトモデル鋼の等温時効における TiC の析出挙動を詳細に解析した結果を述べる。また、古典的核生成理論に基づく計算結果と比較し、類似点、相違点について考察を行う<sup>5)</sup>。

## 2. 実験方法<sup>4)</sup>

### 2.1 試料

Fe-0.03C-0.10Ti-0.2Mn-3.0Al (mass%) の成分を有する鋼を真空溶解により作製した。得られた鋼片を 12mm 厚さまで熱間圧延後、11mm 径×95mm 長の丸棒を切り出し、丸棒に対して 1300℃ 10min の熱処理後水冷により溶体化熱処理を行った。

本鋼については設計通り、室温から 1300℃ 溶体化温度に至るまでオーステナイト相が生じず、フェライト単相であることをフォーマスタ試験により確認した。実際に溶体化熱処理後の試料の透過電子顕微鏡観察によると、転位はほとんど観察されなかった<sup>6)</sup>。また、溶体化熱処理材の抽出残渣測定による析出 Ti 量は 0.01mass% 未満であり、溶体化熱処理後の試料は目的としていた、転位密度が低く Ti および C が過飽和に固溶したフェライトとなっていた。

次に、微細な TiC 析出物の生成を狙い、溶体化処理材を 580℃ において 15min～512h の等温時効熱処理を行い室温まで水冷した。

### 2.2 機械試験および析出状態の観察

析出による機械特性の変化を調べるため、等温時効熱処理した丸棒試料中心部から A2 号引張試験片を取り出し、標点距離 24mm、試験速度は 15MPa/s の条件下で引張試験を行った。析出強化量および C 原子による固溶強化量は、低温時効材からの降伏強度の増加分として求めた。ここで、降伏強度は 0.2% 耐力として見積もった。

引張試験片を取り出した同一の丸棒試料から APT 測定用の試料を切り出した。機械研磨および加工により約 0.3mm×0.3mm×1mm の棒状片とした後、最終的にマイクロ電解研磨法<sup>7)</sup>により APT 用針状試料を作製した。APT 測定は、試料温度 65K、パルス電圧比 20～25%、パルス周

波数 20kHz の条件で行い、検出効率 0.35 と仮定した<sup>8)</sup>。200～1000 万原子のデータを複数回測定し、それぞれ三次元原子マッピング像を得た。得られた原子マッピング像から Maximum separation method<sup>9)</sup>により、鋼中 TiC 析出物を認識させ、その状態を調べた。

## 3. 結果および考察

図 1 に、580℃ 等温時効時間による 0.2% 耐力の変化を示す。等温時効により亜時効領域 (0～4h)、ピーク時効領域 (8～32h)、過時効領域 (64～512h) に渡って析出状態を変化させた析出強化モデル鋼を作製することができた。なお、本実験結果と C の固溶強化量の見積もりから、本鋼のピーク時効領域における TiC 粒子による析出強化量は 320MPa と大きな値が見積もられた<sup>4)</sup>。

図 2 に、580℃ 等温時効材の APT 観察結果の Ti 原子マップを示す<sup>4)</sup>。等温時効なし材 (0h) においては、Ti 原子は完全な固溶状態であるのに対し、0.25～1h 時効材では形状が定まっていない TiC クラスタが観察される。時効時間 2h 以降は明確な板状の TiC 析出物を形成していた。これらの TiC クラスタおよび析出物 (TiC 粒子) は高個数密度にかつ

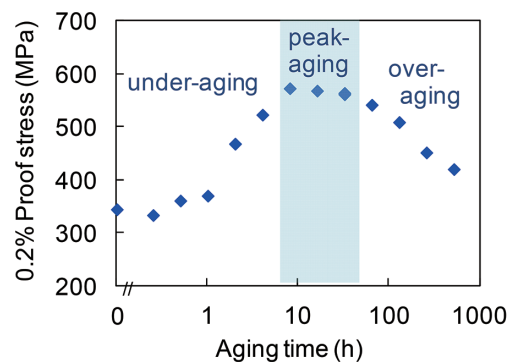


図 1 580℃時効による 0.2% 耐力の変化<sup>4)</sup>  
0.2% proof stress as a function of aging time at 580℃

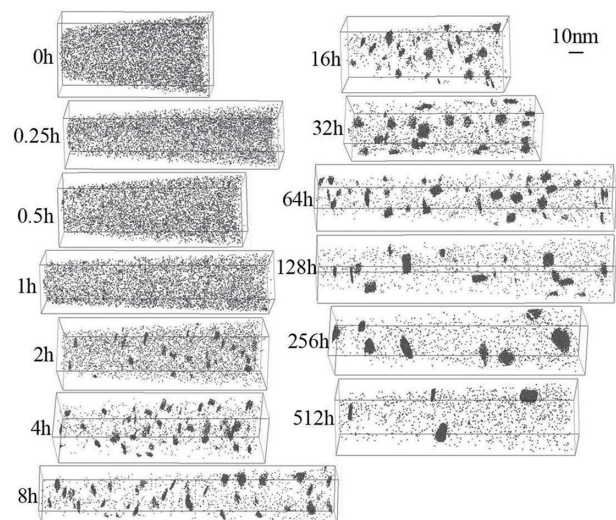


図 2 580℃各時間時効処理後の Ti 原子マップ<sup>4)</sup>  
Ti atom maps of non-aged and aged samples at 580℃

ランダムな位置に分布しているため、母相への均一核生成析出によるものとみなせる。TiC 粒子のサイズは時効時間が長くなるにつれ大きくなっている。また、母相の固溶 Ti 濃度は亜時効領域において減少が見られる。

図 3 に、APT 観察結果から求められた (a) TiC 粒子の平均サイズ、(b) 個数密度、(c) Ti の固溶濃度の、時効時間による変化を示す<sup>4)</sup>。(a) の TiC 粒子の平均サイズは、APT で観察された TiC 粒子の構成原子数 (Ti+C) と TiC の格子定数から、球形状を仮定したときの換算直径として表した。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平均粒子サイズの増大が停滞する領域が見られた。580℃でのピーク時効領域の TiC 粒子サイズは粒子直径換算値で 2~3nm であった。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。

サイズ分布は時効時間が長くなると幅広になる傾向にあった。(b) の TiC 粒子の個数密度は、測定視野内の粒子個数を測定体積で除して求めた。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、(c) の Ti の固溶濃度は、測定された視野内において析出物に寄与した Ti を差し引くことで求めており、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。Ti の固溶濃度は亜時効領域の後半で急激に減少した。本鋼においては、ピーク時効領域の開始は

析出物の体積分率がほぼ飽和したところと対応しているが、ピーク時効領域は析出物の体積分率に加え、析出物の粒子サイズ、個数密度、粒子 1 個当たりの抵抗力との兼ね合いで発現したものであり、全ての析出物系で同じようになるわけではない<sup>8)</sup>。

図 4 は、古典的核生成理論を基に合金元素の拡散律速で計算した Fe-1.4mass% Cu 合金の 500℃時効における Cu 粒子の析出状態変化であり<sup>5,10-13)</sup>。均一核生成と成長によって現れる特徴的な 4 つの析出領域を説明するために示す。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である<sup>14)</sup>。

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。

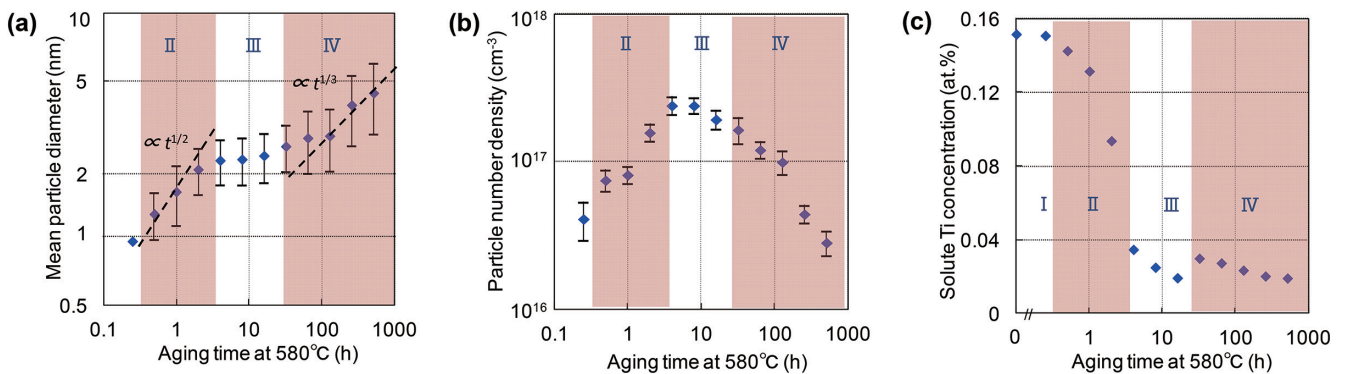


図 3 580℃時効における (a) TiC 粒子直径、(b) 粒子個数密度、(c) 母相の固溶 Ti 濃度の変化<sup>4)</sup>  
Evolution with aging time at 580 °C of (a) Mean diameter, (b) Number density of TiC particles and (c) Concentration of dissolved Ti in the matrix

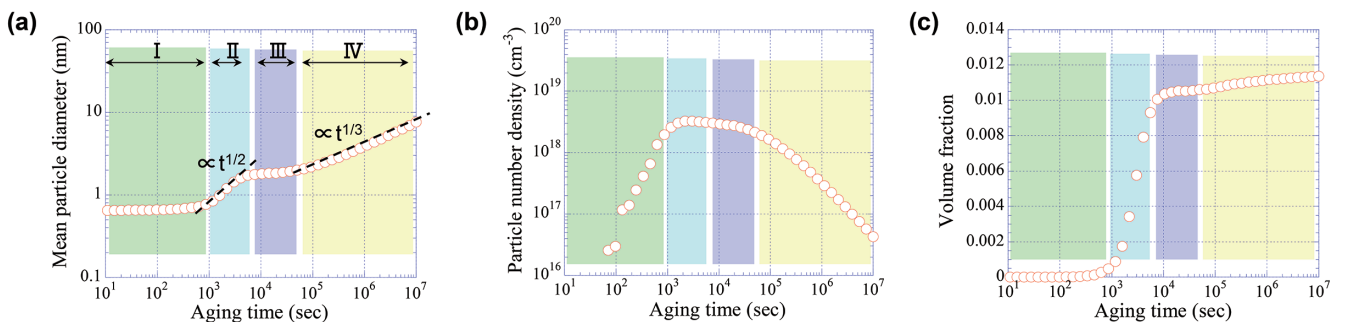


図 4 Fe-1.4Cu 合金の Cu 粒子析出挙動シミュレーション<sup>5)</sup>  
Simulated Cu precipitation evolution in Fe-1.4mass%Cu alloy

図4と比較すると、図3の本研究のTiC析出物の等温時効における析出挙動にも核生成、成長の4領域が現れていることがわかる。まず、図3(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、前述の通り途中で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。第IV領域では128h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3(c)の固溶Ti濃度を見ると、(a)の析出物の平均粒子サイズ変化から第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3(b)の同じ時間では、図4で説明された第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。すなわちFe-Cuでの計算結果と異なり、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、別途行った観察結果より、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<sup>9)</sup>。

Fujitaらはマルテンサイトの焼戻による合金炭化物の析出において、セメンタイトの析出は合金炭化物の析出に先立って生じることから、時効開始時にセメンタイトが既に存在していると仮定し、焼戻によりセメンタイトが固溶しCが供給されることで安定な合金炭化物が生成するとした析出シミュレーション計算を行った<sup>15)</sup>。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<sup>9)</sup>。また、Fujitaらが示唆したようにTiCの成長に必要なCはセメンタイトの溶

解によって供給されることになる。

次に、析出粒子の平均サイズと個数密度の変化が完全に停滞する領域はあまり長期に渡っておらず、停滞領域から粗大化成長領域にかけて緩やかに移行していくように見られる。これは、粗大化成長の開始が早期化したことによるものと考えられる。岡本らはオーステナイト中のNbCの析出挙動計算において、拡大成長終了時における析出物の平均粒径が小さいほど、また粒径分布が広い幅を持つほど停滞領域が短時間で完了し析出粒子個数密度の低下が早期に起こると報告している<sup>14)</sup>。前述したように本実験では核生成と拡大成長が同時に起きたため、粒子サイズ分布を広げたことが原因と考えられる。

岡本らは各領域における析出物の粒径分布変化を評価しており、第II領域(拡大成長領域)の完了すなわち第III領域(停滞領域)の開始時が最もサイズ分布が狭い鋭いピークになることを示した<sup>14)</sup>。一方で、第IV領域(粗大化成長領域)においてはサイズ分布が幅広くなり、この領域内では平均粒径で規格化した粒径に対する分布は変化しなくなると示されている。図5に、本実験で実際に得られた(a)停滞領域の8h時効材および、(b)粗大化成長領域の256h時効材の、それぞれTiC粒子のサイズ分布を示す。8h時効材の方が粒子サイズ分布が狭いのに対して、256h時効材では分布が広がっていることが実際に示された。しかしながら、実線で示した計算予測による析出粒子サイズ分布よりはいずれも実験値の方がかなり幅が広い。これは、核生成が前述の理由により長期化したため、その影響を引きずったためと考えられる。

なお、本考察では球状の析出物を仮定した計算結果と比較しており、TiC析出物の形状の効果を考慮しなかった。実際には、TiC析出物はフェライト母相に対して整合界面と非整合界面を有する板状析出物であるため、それらの界面エネルギーの違いや成長途中の変化等についても考えなければならない<sup>14,16)</sup>。より定量的な理解のためには更なる検討が必要である。

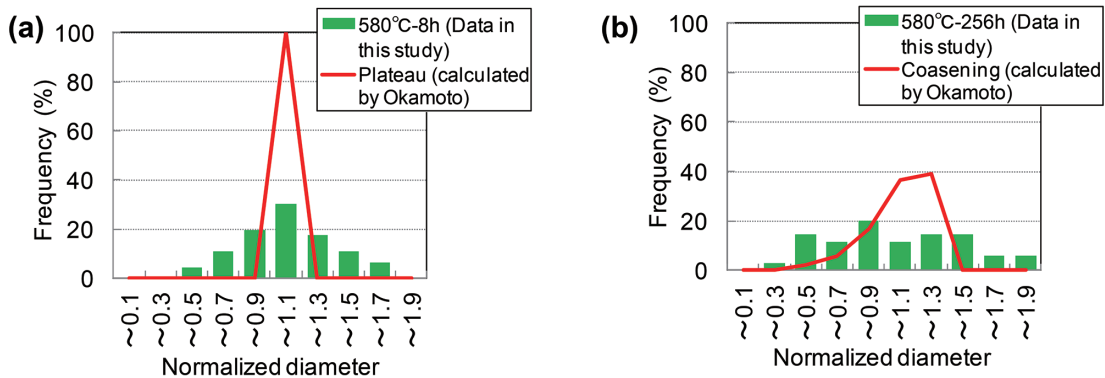


図5 TiC粒子直径分布の実験値と従来モデルによる計算値との比較  
(a) 停滞領域, (b) 粗大化領域<sup>9)</sup>

Particle size distribution of TiC compared with the conventional model, in (a) Plateau and (b) Coarsening stages

## 4. 結 言

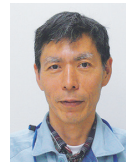
本稿では、APT 技術を用いた基盤研究として、TiC 析出強化鋼中の析出挙動理解のための取り組みを紹介した。フェライト単相 Ti 添加低炭素モデル鋼を用いることで、等温時効における TiC 析出物のサイズ、個数密度、析出物体積の変化を調べ、核生成、成長型の特徴的な変遷が実験的に示された。しかし析出モデル計算結果と異なる部分も見られ、より定量的な理解のためには更なる研究が必要である。APT は鉄鋼材料中の微細析出物解析においても有効な技術であり、今後の鋼材開発に大きく貢献できるものと考えられる。

### 参考文献

- 1) 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
- 2) Funakawa, Y., Shiozaki, T., Tomita, K., Yamamoto, T., Maeda, E.: ISIJ Int. 44 (11), 1945 (2004)
- 3) Misra, R. D. K., Nathani, H., Hartmann, J. E., Siciliano, F.: Mater. Sci. Eng. A 394, 339 (2005)
- 4) Kobayashi, Y., Takahashi, J., Kawakami, K.: Scripta Mater. 67 (10), 854 (2012)
- 5) Kobayashi, Y., Takahashi, J., Kawakami, K.: Abstract, APT&M 2014. Stuttgart, International Field Emission Society, 2014-9
- 6) Kobayashi, Y., Takahashi, J., Kawakami, K.: Submitted.
- 7) Miller, M. K.: Atom Probe Tomography, Analysis at the Atomic Level. New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000, p. 35
- 8) Takahashi, J., Kawakami, K., Kobayashi, Y.: Mater. Sci. Eng. A 535, 144 (2012)
- 9) Vaumousse, D., Cerezo, A., Warren, P. J.: Ultramicroscopy. 95, 215 (2003)
- 10) PrecipiCalc (QuesTek) を使用。Jou, H.-J., Voorhees, P., Olson, G. B.: Superalloys 2004—Tenth International Symposium on Superalloys. Champion, 2004-9, p. 877
- 11) Langer, L. S., Schwartz, A. J.: Phys. Rev. 21, 948 (1980)
- 12) Wendt, H., Haasen, P.: Acta Metall. 31 (10), 1649 (1983)
- 13) Kampmann, R., Wagner, R.: Decomposition of Alloys: the Early Stages. Ed. Haasen, P., Gerold, V., Wagner, R., Ashby, M. F., Oxford, Pergamon Press, 1984, p. 91
- 14) 岡本力，末広正芳：鉄と鋼。84 (9), 650 (1998)
- 15) Fujita, N., Bhadeshia, H. K. D. H.: Materials Science and Technology. 15 (6), 627 (1999)
- 16) 澤島篤司，榎本正人，奥田金晴，山下孝子：鉄と鋼。94 (1), 21 (2008)



小林由起子 Yukiko KOBAYASHI  
先端技術研究所 解析科学研究部  
主幹研究員  
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



川上和人 Kazuto KAWAKAMI  
日鉄住金テクノロジー(株)  
工博



高橋 淳 Jun TAKAHASHI  
先端技術研究所 解析科学研究部  
上席主幹研究員 工博