

透過電子顕微鏡による微細析出物の原子レベル構造解析

Characterization of Fine Precipitates by Atomic Resolution Transmission Electron Microscopy

谷口 俊介* 亀谷 美百合
Shunsuke TANIGUCHI Miyuri KAMEYA

抄 録

鉄鋼材料の高強度化で懸念が高まる水素による遅れ破壊の対策として、合金炭化物による水素トラップが活用されている。本稿では、Mo添加鋼の水素トラップに寄与する合金炭化物の特徴を明らかにした透過電子顕微鏡技術を紹介し、微細な合金炭化物の分布や形状、個数密度の他、界面の整合性や結晶構造といった原子レベル構造の特徴を明らかにできることを示した。また、得られる情報が合金炭化物の水素トラップについて議論するために有益であることを示した。

Abstract

Hydrogen trapping by alloy carbides has attracted attention as a countermeasure against delayed fracture associated with the strengthening of steel materials. In this paper, we introduce transmission electron microscopy techniques that reveal the characteristics of alloy carbides contributing to hydrogen trapping in Mo-added steels. We demonstrate that these techniques can clarify the distribution, shape, and number density of fine alloy carbides, as well as the coherency at interfaces and crystal structure of the carbides. Furthermore, it is shown that the information obtained through these techniques is beneficial for discussing hydrogen trap sites of alloy carbides.

1. 緒 言

鉄鋼材料は社会を支える基盤的な構造材料として、広く利用されている。構造体の軽量化や安全性向上を目的に、鉄鋼材料のさらなる高強度化が求められている。しかしながら、鉄鋼材料を利用する上では、強度だけでなく伸びや靱性などの他の特性もバランスよく満足する必要がある。そこで、鉄鋼材料の結晶粒や介在物、転位、析出物、固溶元素などのマイクロ組織が各種の特性に与える影響を研究する必要がある。研究には、これらのマイクロ組織を評価する解析技術が必要である。

透過電子顕微鏡 (TEM) は、高電圧で加速した電子ビームを厚さ 100nm 以下の薄膜試料に照射し、薄膜試料を透過した電子や発生する特性 X 線を利用して、像観察や結晶構造解析、元素分析を行う。走査透過電子顕微鏡 (STEM) は TEM 法の 1 つであり電子ビームを細く絞って試料を走査し、任意の位置において TEM と同様の解析を行うことができる。STEM では検出器に環状検出器を用いて検出角を調整することで、回折コントラストの寄与の度合いを変えることができる。近年、空間分解能を大幅に向上させる

収差補正技術を搭載した装置が普及し、原子レベルでの解析が可能となっている。TEM や STEM は粒界や界面、および微細析出物の観察に適した解析技術である。

鉄鋼材料の高強度化が進み、引張強さが 1200MPa を超える鋼材では水素に起因する遅れ破壊が懸念される。そこで、遅れ破壊を防ぐ方法の 1 つとして、マルテンサイト組織を比較的高温で焼戻して析出するナノメートルサイズの合金炭化物により侵入した水素をトラップする方法が提案されている^{1,2)}。

合金炭化物による水素トラップ挙動に関して、TiC に代表される B1 型の合金炭化物 (以下では MC 炭化物と記す) が析出する鋼において詳細な研究がなされている³⁻¹⁰⁾。水素トラップサイトとして、整合界面、半整合界面のミスフィット転位、界面の C 空孔、合金炭化物中の C 空孔が提案されている。高強度な調質ポルトでは主に Mo や V が添加される。V は TiC と同じ MC 炭化物を形成するが、Mo は六方最密充填 (HCP) 構造の Mo₂C (以下では M₂C 炭化物と記す) を形成する¹¹⁾。M₂C 炭化物は母相のフェライトと Pitch-Schrader の方位関係を持って、針状で析出する¹²⁾。過去の Mo 添加鋼の水素トラップ挙動に関する研究

* 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 兵庫県尼崎市扶桑町 1-8 〒660-0891

では、整合な針状の M_2C 炭化物界面に水素がトラップされると報告されている^{13,14}。最近には Mo 添加鋼においても MC 炭化物が析出し、この MC 炭化物に水素がトラップされると報告された¹⁵。しかし、Mo の MC 炭化物や M_2C 炭化物の詳細な解析はなされておらず、その水素トラップサイトは不明である。

そこで、著者らのグループでは Mo 添加鋼の水素トラップに微細な Mo 炭化物がどのように寄与するのかを研究した¹⁶。本稿では、Mo 添加鋼の水素トラップについて研究する中で、水素トラップに寄与する合金炭化物の特徴を明らかにした透過電子顕微鏡技術について紹介する。

2. Mo 添加鋼の水素トラップ挙動

まず、観察に供した Mo 添加鋼の水素トラップ挙動を、MC 炭化物が析出する V 添加鋼と比較しながら紹介する。本研究では Mo 炭化物を析出させる鋼材として Fe-0.1C-2Mn-1.6Mo (mass%) 合金 (以下、Mo 鋼と記す) を、V 炭化物を析出させる鋼材として Fe-0.1C-2Mn-0.55V (mass%) 合金 (以下、V 鋼と記す) を用いた¹⁷。添加した Mo と V が完全に固溶する 1373K で丸棒を 3.6ks 加熱した後に油焼入れした。続いて、873K で 1.8ks ~ 36ks の焼戻しを施した。

焼入れままの丸棒と焼戻し後の丸棒から直径 7mm の丸棒試験片を採取し、水素分析に供した。水素分析は、ガスクロマトグラフを検出系とした昇温脱離分析 (TDA) で行った。3% NaCl+3g l⁻¹ NH₄SCN 水溶液中で、電流密度 0.2 mAcm⁻² で 259.2ks 陰極電解水素チャージした後、室温で 172.8ks 放置した。その後、鋼中に残存した水素を室温から 773K まで 0.028Ks⁻¹ (100Kh⁻¹) の昇温速度にて TDA で測定し、トラップ水素量と定義した。

図 1 に焼戻し時間に対する硬さ変化を示す。Mo 鋼では、焼入れまま材 (AsQ.) はピッカース硬さ 321 である。焼戻しを施すと 7.2ks に 325 でピークを持ち、7.2ks 以降は単調に減少する。V 鋼では、焼入れまま材において 307 を示し、焼戻しを施すと 14.4ks において 325 まで増加し、14.4ks 以降も焼入れまま材よりも硬い。Mo 鋼と V 鋼で硬さの焼戻し時間依存性が異なる。

図 2 に Mo 鋼と V 鋼の焼戻しによるトラップ水素量の変化を示す。焼入れまま材では、Mo 鋼と V 鋼の両方ともトラップ水素量は 0.2mass ppm 未満と小さい。Mo 鋼では焼戻し時間 1.8ks においてトラップ水素量は最大値を示した後、長時間化に伴って単調に減少する。V 鋼は 1.8ks から 3.6ks にかけては Mo 鋼と同じくトラップ水素量が低下するが、3.6ks から 7.2ks にかけてトラップ水素量が顕著に増加する。7.2ks 以降のトラップ水素量は約 6mass ppm でおよそ一定である。硬さの焼戻し時間依存性と同様に、Mo 鋼と V 鋼でトラップ水素量の焼戻し時間依存性も異なる。

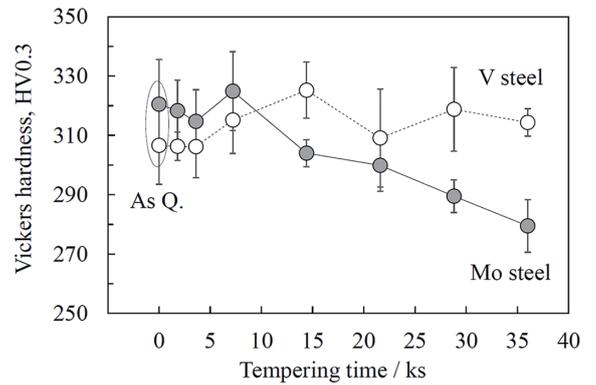


図 1 873K で焼戻された Mo 鋼と V 鋼の硬さに及ぼす焼戻し時間の影響¹⁶⁾

Effect of tempering time to Vickers hardness of Mo steel and V steel tempered at 873 K¹⁶⁾

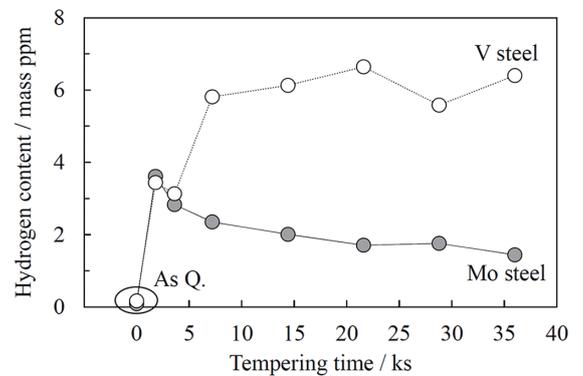


図 2 873K における焼戻し時間とトラップ水素量の関係¹⁶⁾
Relationship between hydrogen content and tempering time at 873 K¹⁶⁾

3. 透過電子顕微鏡による Mo 炭化物の原子レベル解析

続いて、このような硬さ、およびトラップ水素量の焼戻し時間依存性を示す Mo 鋼と V 鋼において、ラス内の合金炭化物を解析した透過電子顕微鏡技術について述べる。Mo 鋼における合金炭化物に及ぼす焼戻し時間の影響を調べるために、焼戻し時間 3.6ks の Mo 鋼と 14.4ks の Mo 鋼を供試材とした。さらに、Mo 鋼と V 鋼の比較のため、トラップ水素量の大きな差が認められる焼戻し時間 14.4ks の V 鋼を供試材とした。

まずは、環状検出器の検出角を 19mrad ~ 80mrad に設定して撮影した低角環状暗視野 (LAADF) STEM 像、およびエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) による元素マップを図 3 に示す。LAADF-STEM 像では回折コントラストが比較的強く寄与し、転位や析出物を明るいコントラストとして観察することができる^{18,19}。EDS による元素マッピングは有効な信号量を得るために 1 視野あたり 600s ~ 3.6ks 程度の測定時間が必要であるが、1 枚の LAADF-STEM 像は 60s 程度で撮影できる。LAADF-STEM 像は広い視野で合金炭化物の分布を明らかにするのに適している。

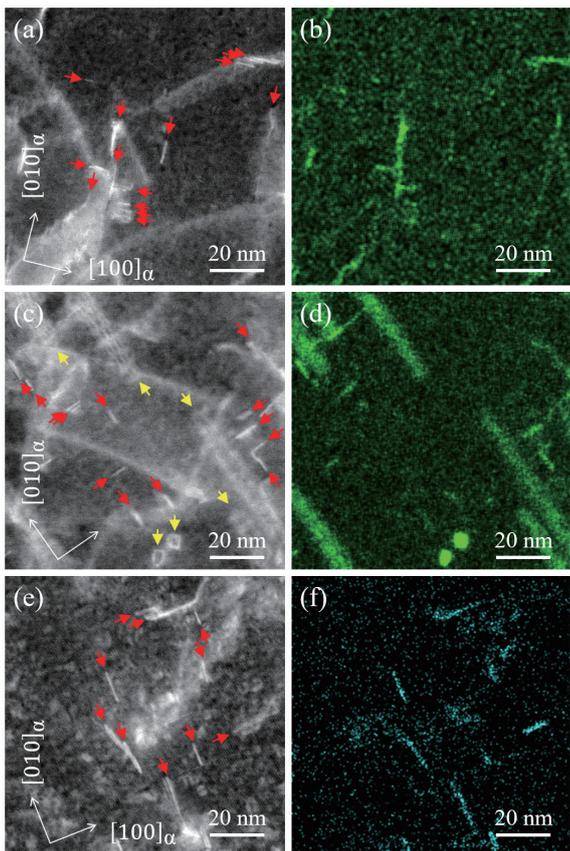


図3 合金炭化物の分布を示す LAADF-STEM 像と Mo と V の元素マップ¹⁶⁾

LAADF-STEM images of alloy carbides and elemental maps of Mo and V¹⁶⁾

図3(a, b)は3.6ks焼戻したMo鋼, 図3(c, d)は14.4ks焼戻したMo鋼, 図3(e, f)は14.4ks焼戻したV鋼に対応する。図3(a, c, e)のLAADF-STEM像の粒子状の明るいコントラストは, 図3(b, d)のMoや図3(f)のVの濃化と対応しており, 合金炭化物である。図3(a, c, e)のLAADF-STEM像において赤矢印で示す板状の合金炭化物に対して, 図3(c)の焼戻し時間14.4ksのMo鋼では黄矢印で示す針状のMo炭化物が析出している。Mo鋼では2種類の合金炭化物が析出することが分かった。

さらに, 合金炭化物の結晶構造と界面の整合性を明らかにするために, 環状検出器の検出角を80mrad~200mradに設定して高角環状暗視野(HAADF)STEM像を撮影した。高分解能TEM像では位相コントラストにより格子像が得られるが, 原子列との対応を明らかにするには像シミュレーションが必須である。一方で, HAADF-STEM像では原子列が常に明るく観察できるため, 原子構造を直観的に解釈することができる²⁰⁾。また, 原子分解能像のフーリエ変換図形から結晶構造を議論することも可能である。

合金炭化物の原子分解能HAADF-STEM像とそのフーリエ変換図形を図4に示す。図4(a, b)は3.6ks焼戻したMo鋼, 図4(c-f)は14.4ks焼戻したMo鋼, 図4(g, h)は14.4ks焼戻したV鋼のデータである。図4(a, c, g)は図3中に赤矢印

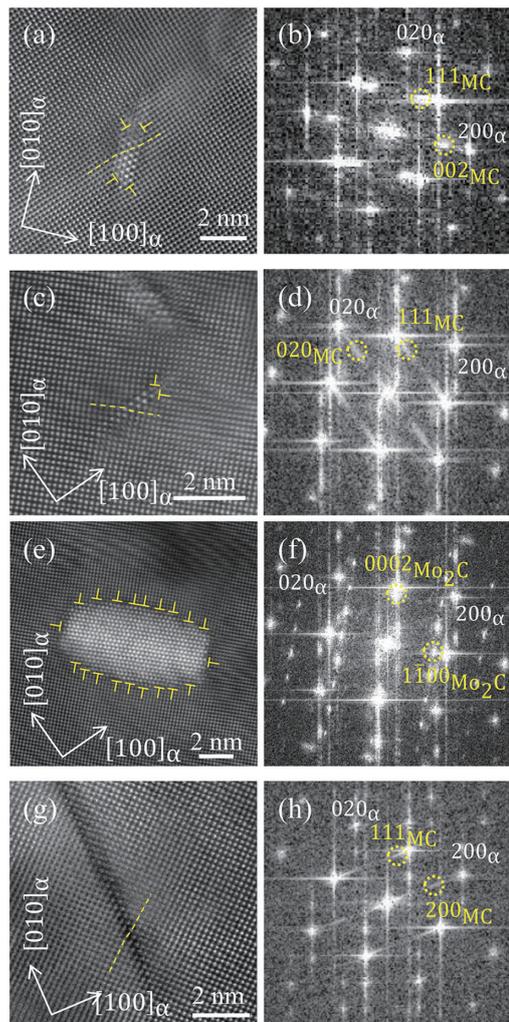


図4 合金炭化物の原子分解能HAADF-STEM像とフーリエ変換図形¹⁶⁾

Atomic resolution HAADF-STEM images of alloy carbides and fast Fourier transformed patterns¹⁶⁾

で示した板状の合金炭化物のHAADF-STEM像の例である。板の広い界面を挟んでFe原子列とMo原子列またはV原子列の並びが, 黄破線で示すように1対1に対応する。板状合金炭化物の広い界面は整合界面である。また, 対応するフーリエ変換図形の図4(b, d, h)から, 合金炭化物はBaker-Nuttingの方位関係を持つMC炭化物である。図4(e)は図3(c)の黄矢印で示す針状Mo炭化物のHAADF-STEM像の例である。母相のFe原子列と針状Mo炭化物のMo原子列の並びにずれが観察され, 記号⊥で示すように, ミスフィット転位が存在する。したがって, 針側面は整合界面ではない。図4(e)のフーリエ変換図形図4(f)から針状Mo炭化物はPitch-Schraderの方位関係を持つM₂C炭化物である。

これらのSTEM像から合金炭化物の特徴として, 形状と個数密度を定量した結果を図5に示す。個数密度の評価にあたり, 観察視野の平均試料厚さを電子エネルギー損失分光法により測定した²⁰⁾。合金炭化物の形状を表す長さや厚さの定義は図5中の模式図に示す通りである。合金炭化物

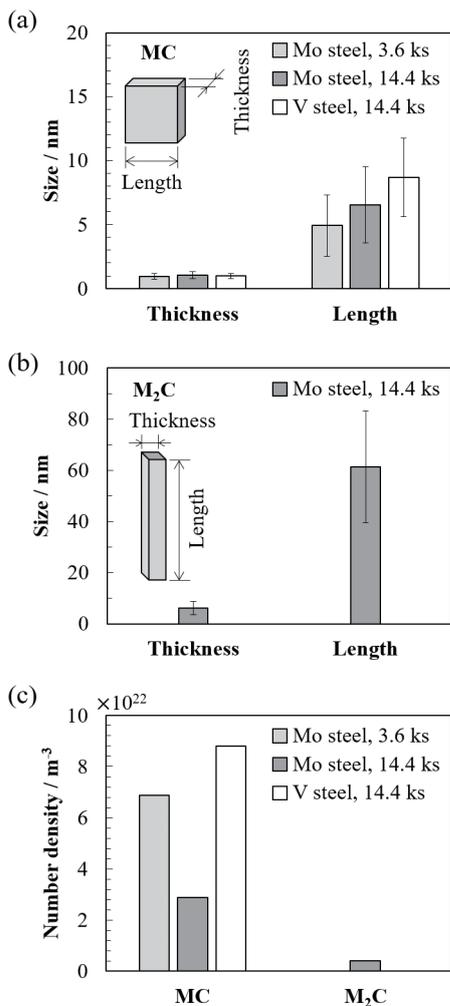


図5 873Kで焼戻されたMo鋼とV鋼における合金炭化物のサイズと個数密度¹⁶⁾
Size and particle density of alloy carbides in Mo steel and V steel tempered at 873 K¹⁶⁾

の形状として正方形断面を持つ直方体を仮定した。図5(a)に示すMC炭化物の形態から、Mo鋼では焼戻し時間3.6ksから14.4ksにかけて平均厚さはほぼ変化しないが、平均長さは大きくなる。同じ焼戻し時間14.4ksでMo鋼のMC炭化物とV鋼のMC炭化物を比較すると、平均厚さはほぼ同じであるが、V鋼の平均長さはMo鋼よりも大きい。整合なMC炭化物はある厚さで成長が止まり、長さ方向に成長したと考えられる。図5(b)ではM₂C炭化物の析出が認められた焼戻し時間14.4ksのMo鋼のデータのみを示す。焼戻し時間14.4ksのMo鋼のM₂C炭化物はMC炭化物と比較して粗大である。図5(c)はMC炭化物とM₂C炭化物の個数密度を示す。Mo鋼において焼戻し時間3.6ksから14.4ksにかけてMC炭化物の個数密度は半分以下に減少する。焼戻し時間14.4ksではM₂C炭化物が析出するが、M₂C炭化物の個数密度はMC炭化物よりも約1桁小さい。焼戻し時間14.4ksのV鋼のMC炭化物の個数密度は、同じ焼戻し時間14.4ksのMo鋼よりも多い。Mo鋼では焼戻し初期にMC炭化物が析出するが、焼戻し時間が長くなる

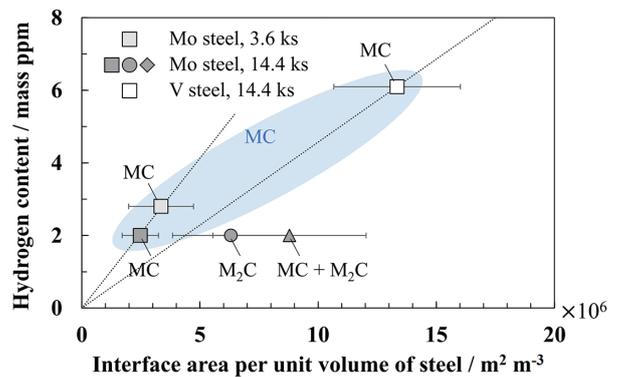


図6 873Kで焼戻されたMo鋼とV鋼の単位体積あたりの合金炭化物の界面面積とトラップ水素量の関係¹⁶⁾
Relationship between hydrogen content and interface area of alloy carbide per unit volume of Mo steel and V steel tempered at 873 K¹⁶⁾

につれ、M₂C炭化物が析出、MC炭化物が分解したと考えられる。

合金炭化物の界面面積とトラップ水素量の関係を図6に示す。ここで、合金炭化物の界面面積を評価するにあたり、図5で仮定したように、合金炭化物の形状は正方形断面を持つ直方体とした。先行研究において、板状のMC炭化物の広い界面^{5,7-10,15)}、針状のM₂C炭化物の針側面^{13,14)}が水素トラップサイトとして提案されていることから、これらの界面について単位体積あたりの界面面積を算出した。焼戻し時間14.4ksのMo鋼については、MC炭化物とM₂C炭化物の両方が観察されたので、それぞれの界面面積とその和をプロットした。焼戻し時間3.6ksのMo鋼と焼戻し時間14.4ksのV鋼はMC炭化物の界面面積である。焼戻し時間14.4ksのMo鋼はMC炭化物の界面面積とM₂C炭化物の界面面積を合わせた界面面積は $8.8 \times 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ と大きい。トラップ水素量は2.0 mass ppmと他の鋼よりも小さい。Mo鋼とV鋼のMC炭化物の界面面積に着目すると、トラップ水素量と正の相関が認められる。これらの結果から、Mo鋼においてMC炭化物とM₂C炭化物の両方が析出するが、MC炭化物の整合な広い界面が主要な水素トラップサイトであることが示唆される。

4. 結 言

本稿では、Mo添加鋼の水素トラップに寄与するMo炭化物の解析に適用した透過電子顕微鏡による原子レベル構造解析技術について紹介した。透過電子顕微鏡技術は、微細な合金炭化物の分布や形状、個数密度だけでなく、界面の整合性や結晶構造を明らかにできる手法であり、合金炭化物の水素トラップについて議論するために有益な情報が得られることを示した。

参考文献

- 1) 梶田隆弘 ほか：鉄と鋼, 82, 297 (1996)

- 2) 山崎真吾 ほか：鉄と鋼. 83, 454 (1997)
- 3) Stevens, M.F. et al.: Metall. Trans. A. 16, 1879 (1985)
- 4) Stevens, M.F. et al.: Metall. Trans. A. 20, 909 (1989)
- 5) 土田武広 ほか：鉄と鋼. 88, 771 (2002)
- 6) 小坂誠 ほか：CAMP-ISIJ. 17, 1370 (2004)
- 7) 小坂誠 ほか：CAMP-ISIJ. 17, 1371 (2004)
- 8) Wei, F.G. et al.: Metall. Mater. Trans. A. 37, 331 (2006)
- 9) Wei, F.G. et al.: Proc. 2008 Int. Hydrogen Conf. – Effects of Hydrogen on Materials, Ohio, ASM International, 2009, p.448
- 10) Takahashi, J. et al.: Acta Mater. 153, 193 (2018)
- 11) Seal, A.K. et al.: J. Iron Steel Inst. 188, 343 (1958)
- 12) Dyson, D.J. et al.: Acta Metall. 14, 867 (1966)
- 13) 戸塚信夫 ほか：鉄と鋼. 69, A113 (1983)
- 14) Hinotani, S. et al.: Mater. Sci. Eng. 76, 57 (1985)
- 15) 木南俊哉：鉄と鋼. 108, 656 (2022)
- 16) 谷口俊介 ほか：鉄と鋼. 109, 438 (2023)
- 17) 亀谷美百合 ほか：CAMP-ISIJ. 33, 620 (2020)
- 18) Chomsaeng, N. et al.: J. Alloys Compd. 496, 478 (2010)
- 19) Phillips, P.J. et al.: Ultramicroscopy. 116, 47 (2012)
- 20) Pennycook, S.J. et al.: Ultramicroscopy. 37, 14 (1991)
- 21) Malis, T. et al.: J. Electron Microsc. Tech. 8, 193 (1988)



谷口俊介 Shunsuke TANIGUCHI
先端技術研究所 解析科学研究部
主幹研究員
兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891



亀谷美百合 Miyuri KAMEYA
鉄鋼研究所 鋼材ソリューション研究第二部
主任研究員