

令和 3 年 5 月 11 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18953

研究課題名（和文）時効の不思議を原子の世界から探る

研究課題名（英文）Exploring of ageing nature of materials at atomic scale

研究代表者

金子 賢治（Kaneko, Kenji）

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：30336002

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：炭素の添加量によって鉄鋼材料の組織や特性が大幅に変化する。中でも、焼入れ材を低温時効することで生ずる炭素クラスターは優れた強化能を有することから、炭素クラスターを活用した高強度化及び工業的な実用化が期待されている。本研究では、炭素クラスターによる高強度化のための強化機構の解明を目的とし、透過電子顕微鏡によるその場加熱解析のためのホルダー開発を、そして、加熱による炭素クラスターの発生・分散状態や結晶構造を解明すること、そして炭素クラスターと転位の相互作用をその場引張法により動的観察することで、炭素クラスターと転位の相互作用を直接解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

透過型電子顕微鏡用の新ホルダーを開発することにより、その場加熱実験と高傾斜観察が可能となった。鉄鋼材料中における炭素クラスターの結晶学的知見を得ることに成功している。また、炭素クラスターと転位との相互作用を直接的に知見を得ることに成功している。今後、この観察法を他の合金材料などに適用することにより、その強化機構をナノスケールで解明することが可能となる。

研究成果の概要（英文）：The structure and properties of carbon-steel is strongly dependent on the amount of carbon as well as the form of carbon. When the carbon-steel is aged at low temperatures, the carbon clusters are usually formed and result in the increase strength of the carbon-steel. In this research, a TEM holder was developed for in-situ heating analysis for the aim of understanding the strengthening mechanism of carbon-steel with carbon clusters, and the generation/dispersion state and crystal structure of carbon clusters were examined. In addition, in-situ tensile experiment was carried out to observe the interaction between carbon clusters and dislocations.

研究分野：微構造解析

キーワード：鉄鋼材料 炭素クラスター 合金

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究開始当初の背景は、合金材料の時効析出過程を、TEM 内で高温に試料を長時間保持することにより行い、電子線回折や明視野法などの「直接的観察方法」とともに、析出過程を実時間その場観察することによって、その機構を解明しようとしていた。更には、それぞれの時間における局所における組成情報の変化を含め、析出物の形態の変化を多次的に追跡しようとしていた。

2. 研究の目的

金属材料において、添加元素を熱処理により固溶させ、時効し析出することにより、析出強化が期待できる。固溶から析出に至るまでの過程で、クラスターと呼ばれる母相と整合性の高い中間体が存在することが知られている。母相中に異種元素が固溶している場合、その元素を特定し、位置情報や組成情報を特定することは困難であるが、加熱および時効を施すことにより、析出させ、これらの情報を取得することが可能となる。

炭素系鉄鋼材料の場合、熱処理を通じた炭素クラスターの発生により、強度化が可能となる。それ故、炭素クラスターに注目が集まっているが、その強化機構は未解明なままである。炭素クラスターの強化機構の解明は、希少元素フリーな高強度化だけでなく、炭素クラスター特有の強化機構の解明にも資することから、工学的かつ学理の観点から大変重要な課題である。

本研究では、炭素クラスターの強化機構の解明を目的とし、新たに開発した低温加熱ホルダーを用い、透過電子顕微鏡 (TEM) による微構造解析を行った。そして、炭素クラスターの分散状態や結晶構造を解明することにより、炭素クラスターに関する基礎的知見を得ること、そして、その場引張 TEM 法を適用し、炭素クラスターと転位の相互作用を動的観察し、炭素クラスターと転位との相互作用を直接解明することを行った。

3. 研究の方法

観察の対象とした材料は、炭素の含有量を 0.045 wt% に調整し、50 で 16 時間時効した低炭素鋼である。静的観察は、オメガフィルタを搭載した JEOL 社製 JEM-3200FSK を加速電圧 300 kV で用いた。その場加熱観察には 1.2 ks 時効材を用い、新ホルダーを用いて精緻に 323 K に保持し 600 s 毎の撮影を行った。観察時以外は電子線照射による試料損傷を防ぐため、ビームバルブを閉じて実験を行った。

4. 研究成果

・静的観察による炭素クラスターの微構造解析

図 1 に 6 時間時効した試料の [001] 方向から観察された TEM 明視野像及びその制限視野回折像を示す。時効材において、時効によって発現した炭素クラスターもしくは炭化物に由来すると考えられる微細な針状のコントラストが、母相の $\langle 001 \rangle$ 方向に伸びている様子が観察される。制限視野回折像には針状コントラストに起因するストリークを伴う回折パターンは確認されないことから、針状コントラストは炭化物由来ではなく、低温時効により発現した炭素クラスターであることが推測される。

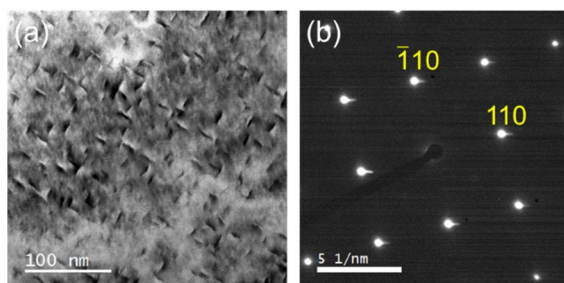


図 1 323 K で 6 時間時効した試料の TEM 明視野像及び制限視野回折像。

・その場加熱観察による炭素クラスター発現の解析

図 2 にその場加熱を 50 で行った結果を示す。0 s において母相内に炭素クラスターに由来するコントラストは確認されないことから、短時間では炭素クラスターは発現しないことが分かった。この試料を TEM 内で 50°C に保持したところ、6.0 ks において炭素クラスターに由来するコントラストの発現が認められた。よって低炭素合金においては 50°C で 6.0 ks 保持することにより、炭素クラスターが発現することが判明した。

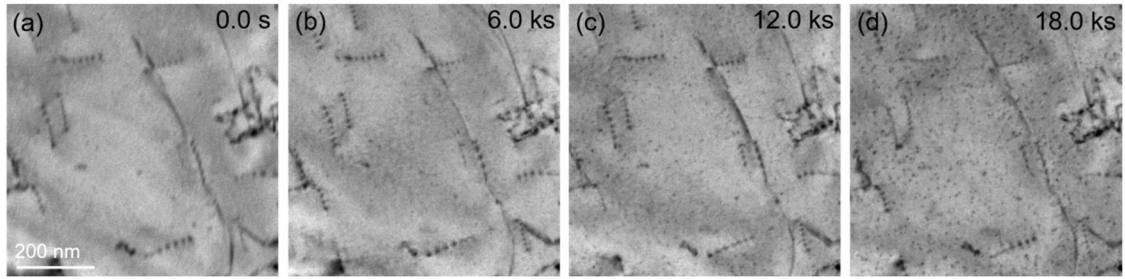


図 2 50°Cで 1.2 ks 時効した試料を TEM 内で 50°Cに精密に保持した際の各時間における TEM 暗視野像。

炭素クラスターの形態及び構造を解析するため、時効材から取得した TEM 暗視野像と高分解能 TEM 像をそれぞれ図 3(a), (b)に示す。炭素クラスターの領域から取得した FFT パターン (図 3c)) において母相由来のスポットに注目すると、各スポットがストリークを有していることが判明した。これは炭素クラスターの針状の形状に由来する散漫散乱によるものであり、炭素クラスターの回折スポットが母相の回折スポットと重なっていることを示唆している。

これらの結果をもとに、炭素クラスターの構造を考察する。炭素クラスターは針状で母相の $\langle 001 \rangle$ 方向に成長していることから、構造に長距離的な秩序性を有し、結晶構造を有することが考えられる。また、母相との整合性が良い。高分解能 TEM 像から取得した FFT パターンに、母相のスポットに炭素クラスターの形状に由来するストリークが確認されたことから、炭素クラスターの結晶構造が母相の結晶構造とほぼ等しいと考えられる。また、323 K において Fe はほぼ自己拡散しないので、母相の bcc 構造は保たれていると考えられる。更に Fe の bcc 構造において、炭素は格子の八面体空隙に侵入することが知られている。これらをまとめると、本実験で観察された炭素クラスターは母相の bcc 構造を保ったまま格子それぞれの八面体空隙に規則正しく並んだ炭素の集合体と考えられる。

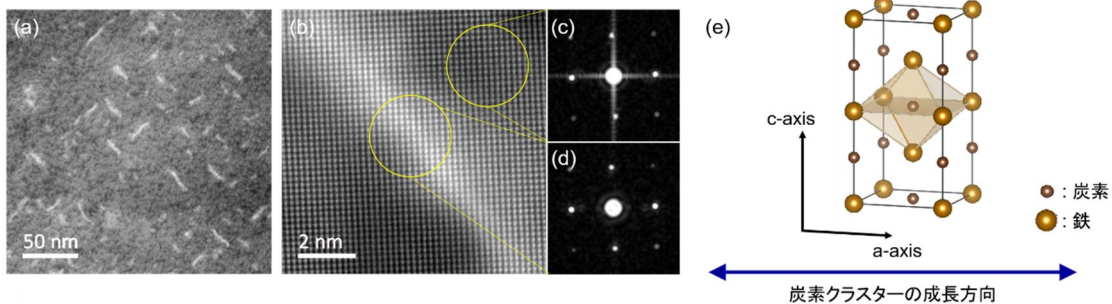


図 3 323 K で 21.6 ks 時効した試料の (a) TEM 暗視野像。(b) 高分解能 TEM 像、(c) 母相領域の FFT パターンと(d) 炭素クラスターの領域の FFT パターンと(e)構造モデル。

本研究では、低炭素フェライト鋼において静的観察及びその場加熱観察、その場引張観察を行い、低温時効で発現する炭素クラスターの形態、並びに発現過程の解析を行い、炭素クラスターの構造の同定に成功している。また、その場加熱観察の結果、炭素クラスターは時効より 6.0 ks の時点で発現することが示唆された。発現した炭素クラスターは時間の経過とともに増加し、18.0 ks の時点で飽和することが判明した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Sato Kousei, Kaneko Kenji, Hara Toru, Kawahara Yasuhito, Hamada Jun-ichi, Takushima Chikako, Teranishi Ryo	4. 巻 138
2. 論文標題 Plan-view characterization of intergranular precipitates on grain boundaries by combination of FIB lift out method and TEM analyses: A case study in austenitic stainless steel	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Micron	6. 最初と最後の頁 102927 ~ 102927
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.micron.2020.102927	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Baba Norio, Kaneko Kenji, Baba Misuzu	4. 巻 10
2. 論文標題 Novel nonlinear reconstruction method with grey-level quantisation units for electron tomography	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 20146
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-77156-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Maeda Takuya, Kawahara Yasuhito, Kinoshita Keisuke, Sawada Hideaki, Takahashi Jun, Teranishi Ryo, Kaneko Kenji	4. 巻 159
2. 論文標題 An answer to the carbon cluster in low-temperature aged ferritic low-carbon steel	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Characterization	6. 最初と最後の頁 110006 ~ 110006
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matchar.2019.110006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kaneko Kenji, Maeda Takuya, Kawahara Yasuhito, Ichino Kazuhiro, Masumura Takuro, Tsuchiyama Toshihiro, Shirahata Hiroyuki, Uemori Ryuji	4. 巻 193
2. 論文標題 Formation of core-shell type structure in Duplex Martensitic Steel	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 112 ~ 116
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2020.10.044	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Maeda Takuya, Kaneko Kenji, Namba Takuya, Koshino Yuki, Sato Yukio, Teranishi Ryo, Aruga Yasuhiro	4. 巻 8
2. 論文標題 Structural and compositional study of precipitates in under-aged Cu-added Al-Mg-Si alloy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 16629
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-35134-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Takata Ken, Ushioda Kohsaku, Kaneko Kenji, Akiyoshi Ryutarō, Ikeda Ken-ichi, Hata Satoshi, Nakashima Hideharu	4. 巻 82
2. 論文標題 Solid Solution Hardening in Supersaturated Al-Mg-Si Alloy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Institute of Metals and Materials	6. 最初と最後の頁 314 ~ 318
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/jinstmet.J2018015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計3件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 難波拓哉、佐藤幸生、寺西亮、金子賢治、穴戸久郎
2. 発表標題 時効温度による違いがAl-Mg-Si-Cu合金の微構造に及ぼす影響
3. 学会等名 日本顕微鏡学会九州支部講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福尾洋介、金子賢治、土山聡宏、植森龍治、白幡浩幸、前田拓也
2. 発表標題 TEM内その場加熱による低炭素マルテンサイト鋼の析出物観察
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第178回秋季講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Maeda T., Koshino, Namba T., Aruga Y., Sato Y., Teranishi R., and Kaneko K.
2. 発表標題 Nanoscale characterization of " " and Cu containing precipitates in a Cu added Al-Mg-Si alloy
3. 学会等名 International Microscopy Congress 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

九州大学大学院工学研究院材料工学部門 ナノ材料組織解析学・金子研究室
<http://zaiko13.zaiko.kyushu-u.ac.jp/>

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関