

(5) 鋼中V化合物のスリットレース法による定量

鉄鋼基礎共同研究会

微量元素部会V分科会

谷野 満*

1 まえがき

透過電顕観察法は析出物のサイズ、分布状態等に関する直接的情報を得ることができるが、この方法によって析出物の量を測定するためには薄膜試料の厚さを知ることが必要である。本報告はスリットレースを解析することによって膜厚を求め、鋼中V化合物の定量を試みた結果について述べる。

2 実験方法

2.1 実験試料および装置

表1 試料の化学組成

本実験では共同研究用共通試料A-6、B-6および追加実験用試料C-4、D-4を使用した。その化学分析値を表1に示す。試料A-6およびC-4については熱処理Aを、B-6およびD-4については熱処理Bを施した**。表1にみられるように試料B-6は熱処理中の脱炭が著しく、析出物の数が非常に少ないため本実験の目的には適さない。また試料D-6の場合は析出物が非常に粗大であるためスリットレース法による解析精度が低くなることが予想される。それゆえ、本報告では試料A-6およびC-4に関する実験結果だけを取扱うことにする。

Steel	%V	%C	%N
A-6	0.21	0.021	0.0020
B-6	0.21	0.004	0.0023
C-4	0.24	0.030	0.0034
D-4	0.24	0.031	0.0035

これらの試料から化学研摩および電解研摩によって薄膜を作製し、主として電顕鏡体中で引張変形を行なってスリットレースを発生させた。一部の試料については電顕外で変形を与えた。使用した電顕はHU-11A(100kV)およびHU-200(200kV)である。

2.2 スリットレース法による薄膜試料の厚さ測定

スリットレース法は電顕内で薄膜試料の塑性変形(引張り)を行ない、転位の運動によって生ずるスリットレースを結晶学的手法を用いて解析することによって膜厚を算出する方法である。

(1)電顕付属の試料変形装置を用いて薄膜試料の引張変形を行ない、試料中に適当数のスリットレースを生ぜしめる。

(2)電子線回折により薄膜表面の面指数(hkl)およびスリットレースの方向(pqr)を決定する。

(3)(hkl)面内において(pqr)方向のスリットレースが形成される回り面(HKL)を選び出す。本実験の場合、回り面として6種類の{110}面、12種類の{211}面、および24種類の{321}面を採用した。

(4)回り面と薄膜表面のなす角度 θ を用い、スリットレースの投影幅Wから膜厚tを算出する。

(5)1個の視野内に方向の異なる2組以上のスリットレースが存在する場合には、それぞれの回り系より求めたtの平均値を採用する。

(6)スリットレースの幅が場所によって変化する場合には視野の中央部の投影幅にもとづき、もしくは数個の投影幅測定値の平均値を用いて膜厚の計算を行なう。

2.3 析出物体積分率の測定

透過電顕写真より析出物の体積分率を求める手順は次のとおりである。

(1)乾板視野内に存在する個々の析出物(本実験ではV₄C₃なる組成をもつV炭化物と仮定した)粒子について2方向の径を測定し、その平均値 d_i を計算する。

* 新日本製鐵株式会社基礎研究所 ** 本会報告：共通試料作成およびその諸問題参照

(2)析出物粒子を平均直径 d_i なる球と仮定してその体積 V_i を計算し、視野内に存在する全粒子の体積の総和 V を求める。 $V = \sum V_i = \pi/6 \cdot \sum (d_i)^3$

(3)視野の面積 S および膜厚 t より析出物の体積分率 f_v を計算する。 $f_v = V / St$

2.4 析出物の重量分率の計算

析出物の体積分率 f_v から重量分率 f_w への換算は次式によって行なった。

$$f_w = \frac{f_v d_p}{f_v d_p + (1-f_v)d_M} \cdot \frac{4[V]}{4[V] + 3[C]} = \frac{d_p}{d_M} \cdot \frac{4[V]}{4[V] + 3[C]} \cdot f_v$$

$$= 0.579 f_v$$

ここで $d_p = 536 \text{ g/cm}^3$ (析出物の密度)、 $d_M = 7.86 \text{ g/cm}^3$ (マトリックスの密度)とした。 $[V]$ および $[C]$ はそれぞれ V および C の原子量を表わす。

3 実験結果

3.1 試料A-6についての結果

この試料では21視野について測定を行なった(うち膜厚を決定したものの17視野)。観察された V_4C_3 粒子数は全部で684個であった。その粒径分布を図1に示す。これからわかるように大部分の V_4C_3 粒子は100~500 Åの平均粒径を有するが、分布はブロードであり粒子サイズの均一性はあまりよくない。またこの試料では粒子の分布状態も不均一である。

表2は17個の視野について測定して得られた f_w 値を示す。その平均値 $\overline{f_w}$ は0.082 wt.%であった。一方、7% HCl-3% FeCl₃-エチレングリコール系電解液による定電位電解法によって分離された V_4C_3 量は0.090 wt.%である。この値と上記の $\overline{f_w}$ 値とは非常によく対応しているように見えるが、前述のごとく V_4C_3 粒子のサイズおよび分布状態の均一性が良好でないこと、および測定個数が少ないことなどの理由によりここで得られた $\overline{f_w}$ 値の信頼度はあまり高いものではない。

横振動型内部摩擦測定装置によるSnoek peakの測定結果によれば試料A-6中に固溶して残っているC量は0.0004%であり、したがって大部分のCは析出物中に含まれていると解釈される。これに対し、電解分離残渣量から逆算すると、 V_4C_3 の形で析出しているC量は0.014%にすぎない。それゆえ試料の化学分析値0.021%との差に相当する0.007%のCは V_4C_3 以外の形(たとえばFe₃Cとして析出しているもの、あるいは格子欠陥によってトラップされているもの)で析出しているものと考えられる。このように、内部摩擦測定値より V_4C_3 析出物量を推定することはできない。

表2 試料A-6の f_w 測定値(wt%)

0.075	0.079	0.132	0.060	0.057	0.120	0.113	0.036	0.098
0.084	0.046	0.039	0.141	0.077	0.082	0.053	0.077	

$$\overline{f_w} = 0.082\%$$

3.2 試料C-4についての結果

この試料では61個の視野について測定を行なった(うち膜厚を決定したものの54視野)。観察された全 V_4C_3 粒子数は2800個であり、その粒径分布を図2に示す。ここに見られる分布は図1に示した結果よりもかなりシャープである。したがってこの試料中の V_4C_3 粒子のサイズの均一性は試料A-6の場合よりも良好であることがわかる。ここで全粒子の平均粒径 d_i の単純平均値は594 Åであり、それ

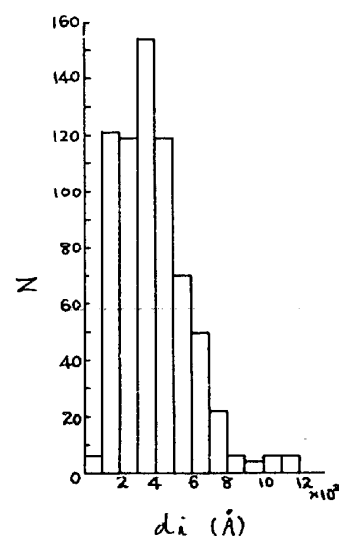


図1 試料A-6中の V_4C_3 析出物の粒径分布 (総粒子数684個)

にもとづいて計算した粒子1個あたりの平均体積(球状粒子と仮定)は $1.097 \times 10^8 (\text{\AA})^3$ となる。一方、個々の粒子の体積を求めた後で1個あたりの平均体積を計算すると $1.676 \times 10^8 (\text{\AA})^3$ となる。これは前者の1.53倍にあたる。このように、析出物の体積を測定する場合に平均直径から計算する方法をとると大きい誤差を生ずる原因となるので注意しなければならない。

試料C-4中の V_4C_3 の量のスリットトレース法による解析結果を表3に示す。ここでnは1個の視野($1 \times 10^4 (\text{\AA})^2$)内に存在する V_4C_3 粒子の数を表わす。得られた f_w 値についての度数分布図は図3のとおりである。この図にみられるごとく f_w 値としては0.14%付近のものが多いが、0.2%以上の値を示すものもかなり存在する。これらの大きい f_w 値の大部分は 1000\AA 以上の粗大な V_4C_3 粒子を含む視野から得られたものである。また表3中のnの値が19~117の範囲でばらついていることは試料中における V_4C_3 粒子の分布状態のばらつきを反映したものである。なおこの試料の場合 f_w 値の平均値 \bar{f}_w は0.184%であり、これは電解分離法によって求められた析出 V_4C_3 量(0.135%)の1.406倍に相当する。

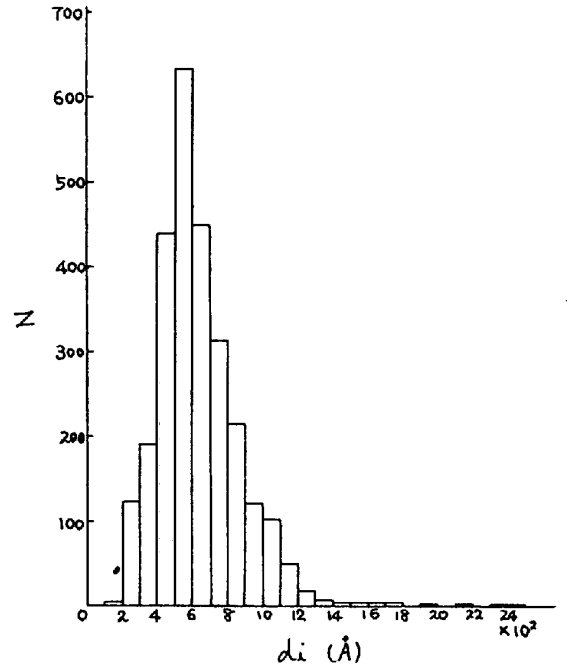


図2 試料C-4中の V_4C_3 析出物の粒径分布 (総粒子数2800個)

表3 試料C-4の f_w 測定結果

No.	t	n	f_v $\times 10^{-3}$	f_w %	No.	t	n	f_v $\times 10^{-3}$	f_w %
1	2117	26	2.6580	0.154	32	2990	46	2.5324	0.147
2	1898	41	2.8419	0.165	33	2006	56	6.2497	0.373
3	2095	34	2.5169	0.146	34	2514	59	6.0915	0.353
4	2052	34	2.3670	0.137	35	3108	65	5.7420	0.333
5	2190	33	2.0826	0.121	36	1848	68	4.8701	0.282
6	—	117	—	—	37	2700	55	3.8557	0.223
7	2021	52	2.1074	0.122	38	1925	52	2.2099	0.128
8	2308	48	2.3934	0.139	39	2344	39	2.3537	0.139
9	2156	40	1.9485	0.113	40	2418	47	2.9053	0.168
10	794	25	2.4798	0.144	41	2774	60	3.2058	0.186
11	1825	34	3.0756	0.178	42	1048	39	4.9332	0.286
12	1825	42	2.5638	0.149	43	2494	64	2.2538	0.131
13	1825	31	3.5167	0.204	44	—	40	—	—
14	1825	40	3.0953	0.179	45	2208	37	1.4860	0.086
15	1825	45	5.0690	0.294	46	1339	25	2.0956	0.121
16	1825	32	2.6203	0.152	47	2471	40	1.6087	0.093
17	1825	33	3.3682	0.195	48	2195	58	3.4324	0.199
18	2825	41	1.5476	0.090	49	2387	46	2.9807	0.173
19	2825	55	3.9717	0.230	50	1947	19	2.2794	0.132
20	2595	49	2.8632	0.166	51	2984	38	2.7145	0.157
21	2831	43	2.1415	0.124	52	1825	24	3.0186	0.175
22	1211	22	1.8142	0.105	53	3375	36	2.9576	0.171
23	2409	70	2.6368	0.153	54	1617	45	1.9307	0.112
24	3158	92	3.6305	0.210	55	—	25	—	—
25	3128	71	2.4006	0.139	56	1511	37	4.3455	0.252
26	1572	95	8.2583	0.479	57	—	23	—	—
27	2571	70	3.7045	0.215	58	—	23	—	—
28	4950	88	4.9022	0.284	59	—	37	—	—
29	4200	74	2.8948	0.168	60	1635	36	2.3602	0.137
30	2760	39	3.3518	0.194	61	—	30	—	—
31	2515	47	3.6509	0.212					

4 考 察

以上の結果よりスリプトレース法による析出物量の測定は、析出物のサイズが比較的良好に揃っている試料を用いて、統計的処理が意味をもつ位の多数回の測定を行なうならば、電解分離法によって求めた値とかなりよく対応することが明らかになった。

本実験ではスリプトレース法によって求めた f_w 値の方が電解分離法による結果よりも大きくなったが、それには下記のごとき幾つかの原因が考えられる。

(1) V_4O_{10} 粒子が明らかに板状に成長する傾向を有するにもかかわらず球状粒子として体積を計算したこと。いま V_4O_{10} 粒子の形状を直径 d 、厚さ $0.5d$ なる円板として体積を補正するならば $f_w = 0.143\%$ となり、電解分離法の結果とほぼ等しくなる。

(2) 整合歪にもとづく回折コントラストのために粒子径を過大評価しやすいこと。正確な粒子サイズを測定するためには暗視野法で観察することが望ましい。

(3) 粒子のまわりに転位がからみついているため粒子径が過大評価されやすいこと。これを避けるためには変形を与えない状態で粒子径の測定を行なった後スリプトレースを導入することが可能なように試料形状をくふうするか、あるいは暗視野法による観察が必要である。

次にスリプトレース法そのものについても以下のごとき幾つかの問題点がある。

(1) 多数の転位が運動した視野では正しいスリプトレース対を選び出すことが面倒である。引張変形の際にシネ擦影または VTR により転位の運動を記録しておくことが望ましい。

(2) 鉄鋼材料のごとき BCC 金属では $\bar{1}11$ 系の選択が一義的でない。とくに試料表面が低指数面に平行な場合には $\bar{1}11$ のスリプトレースに対して多数の $\bar{1}11$ 系が対応し得るので正確さが減少する。また複雑なクロススリップが起るため $\bar{1}11$ 面の決定が不可能な場合がある。

(3) 試料表面が電子線に垂直でない場合には正確な $\bar{1}11$ 系の決定は困難になる。また正確な Bragg 条件から外れていると $\bar{1}11$ 系決定の精度は低下する。試料傾斜装置を併用することが望ましい。

(4) 通常の電解研磨によって作製した薄膜は楔形をしているため膜厚が一定でない。薄膜作製技術の改良が望まれる。

5 まとめ

本実験の結果ではスリプトレース法によって求めた析出物量と電解分離法による定量結果との対応性は比較的良好であった。しかしすでに述べたように測定方法そのもの、あるいはデータ処理の手法になお多くの問題点があり、現状ではスリプトレース法の測定精度は不明である。この点に関しては析出物量既知の標準試料を用いてチェックすることが必要である。またスリプトレース法の難点は解析に多大なる労力を要することであるが、将来は粒子サイズの自動測定およびデータの自動解析の技術を取入れることにより改善をはからなければならない。これらの難点が解決されるならば鉄鋼材料のごとく不均一性の大きい材料中の析出物量を正解に測定することも可能になると考えられる。

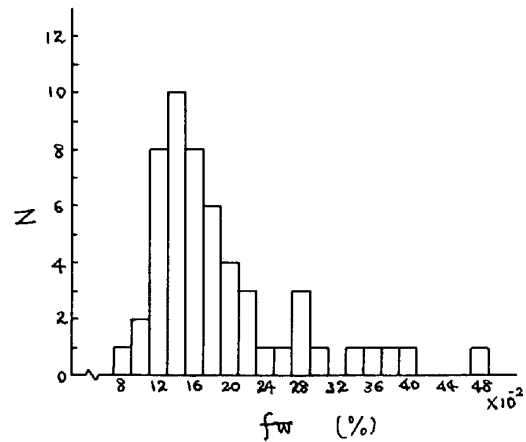


図3 試料C-4に関する f_w 測定値の分布 (視野数54)