



近未来の 鉄鋼材料を知る

ナノスケール解析(ナノ観察・ナノ分析)



Presented By

独立行政法人 物質・材料研究機構

この小冊子発行の狙い

最新の研究成果を迅速に伝えたい!

平成13年度(2001年度)に発足した、独立行政法人の物質・材料研究機構は、我が国を代表する材料研究開発拠点の一つであり、世界の中核的な研究機関として材料研究を先導しています。

物材機構の1組織である超鉄鋼研究センターは、大規模な研究開発プロジェクトとして、「超鉄鋼材料」研究開発プロジェクトなどに取り組んでいます。超鉄鋼材料研究開発プロジェクトは、平成9年(1997年度)から始まり、平成13年度(2001年度)までの5年間、第1期の研究開発プロジェクトを推進してきました。従来の鉄鋼材料の教科書を書き直すような、鉄鋼材料の根幹を解明する成果をいくつも上げています。

本小冊子は、大学や大学院などで材料を学ばれている学生の方々に、鉄鋼材料の最新の研究成果をいち早くお届けする狙いで編集されています。現代文明を支える鉄鋼材料の根幹となるメカニズムを、未来の研究者・技術者である学生の方々と一緒に考え、解き明かしていきたいと願っているからです。

(注)「超鉄鋼材料」研究開発プロジェクトという名称は通称で、正式には「新世紀構造材料」研究開発プロジェクトで、略称は「STX-21」と呼んでいます。

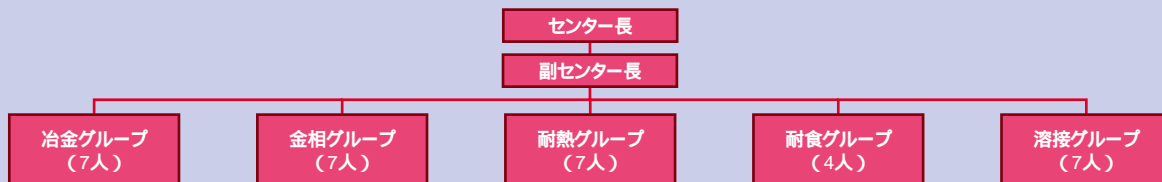
21世紀のニーズにこたえる超鉄鋼材料プロジェクト

超鉄鋼研究センターは、「新世紀構造材料」の基盤技術を研究開発しています。現在、構造材料の主役は鉄鋼材料です。21世紀も引き続き、構造材料の主役は鉄鋼材料であるとの視点から、「超鉄鋼材料」研究開発プロジェクトは立案・計画され、21世紀のニーズにこたえる鉄鋼材料を開発する目標の下に、研究開発を精力的に進めています。

超鉄鋼材料プロジェクトは、安心で安全な社会・都市基盤や発電効率が高い火力発電プラントの実現などを目指しています。リサイクルしやすいように希少合金元素を使わずに炭素やケイ素、マンガンなどの普通の合金元素の組成だけで、強さ2倍かつ寿命が2倍という卓越した性能を持つ超鉄鋼材料を開発する挑戦的な目標を掲げています。強さ2倍は超微細粒化によって、寿命2倍は耐熱鋼の場合は、フェライト相鋼の組織を制御することによって、耐食鋼の場合は、オーステナイト相鋼に窒素を大量添加することによってなどの独創的・革新的な解決策によってそれぞれ第1期の目標を達成しています。

平成14年度(2002年度)から始まった第2期の研究開発プロジェクトでは、材料開発から構造化につなげる研究開発を進めています。物材機構の理念である「使われてこそ材料」を実践するためです。

超鉄鋼研究センターの組織



* 補助教材『近未来の鉄鋼材料を知る』no.1：800MPa高強度鋼・1500MPa高強度鋼（2001年12月発行）を参照
 補助教材『近未来の鉄鋼材料を知る』no.2：高温高圧用耐熱鋼・耐海水性耐食鋼（2002年6月発行）

鉄鋼組織をナノスケールで観察・分析 マルテンサイト組織の階層構造を解明

物質・材料研究機構の超鉄鋼研究センターは、平成9年度（1997年度）から10年計画で「超鉄鋼材料」研究開発プロジェクトを進め、今年度は6年目を迎え第2期の初年度に入った。構造材料の主役は21世紀も鉄鋼材料が担い続けるとの観点から、従来の鉄鋼材料に比べて引っ張り強さが2倍などの革新的な鉄鋼材料の開発を目指している。鋼材の性能を飛躍的に向上させるには、鉄鋼材料の組織や合金元素分布などをナノスケールの微小領域で精緻に測定できる解析装置・解析技術が不可欠になっている。本解説は、鉄鋼材料の組織をナノスケールまで解析できる装置・技術を適材適所に組み合わせたナノスケール解析技術体系を解説する。複雑な階層構造を持つマルテンサイト組織の解明などが進み、鉄鋼材料を一層高度に設計する基盤技術が確立され始めた。

超鉄鋼研究センターは、「超鉄鋼材料」研究開発プロジェクトとして、引っ張り強さが800MPaの構造材料向け厚板や引っ張り強さ1500MPaのボルトなどの機械要素部品をつくる線材などの“超高強度鋼”を開発したり、650℃で長時間使えるフェライト相耐熱鋼や優れた耐食性を持つオーステナイト相耐食鋼などの“超寿命鋼”を開発するという

革新的な開発目標に挑戦している*。

従来の鉄鋼材料に比べて、引っ張り強さなどの各性能・機能を飛躍的に向上させる目標に挑戦している超鉄鋼材料研究開発プロジェクトは、鉄鋼材料の組織をナノスケールまで微細に解析し、強さ発現の機構などを精密に解明することを、研究開発の原動力にしている。例えば、鉄鋼材料の組織内に分

散している微細な析出物の大きさや析出する場所、化学組成などを精密に分析・解析し、これらの析出物が強化機構に働く仕組みを明らかにできれば、これまで打ち破れなかった性能・機能の壁に突破口を開けることができる。

分析・解析装置の革新が 研究開発の推進力に

研究開発の目標が挑戦的であればあるほど、研究開発の“道具”である分析・解析装置とその技術にも、これまでの限界を突破する技術革新が求められる。超鉄鋼研究センターと材料基盤情報ステーションは、分析・解析装置の技術革新によって超高強度鋼の開発、例えば耐遅れ破壊性に優れた高強度鋼などの開発に大きな効果を上げている。

超鉄鋼材料研究開発プロジェクトの目標の一つである高強度鋼は、組織がマルテンサイト組織*になっている（正確には、「焼き戻しマルテンサイト」組織である）。鉄鋼材料のマルテンサイト組織は、真っ赤に灼熱する高温に加熱された鋼を水にいきなりつけるなどの焼き入れ熱処理という急速冷却によってつくられる非常に複雑な組織である。焼き入れによって鋼が硬くて強い鋼に変身するのは、このマルテンサイト組織に相変態するからである。

複雑な階層構造のマルテンサイト組織を分析・解析するために、これまでにも光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡（SEM = Scanning Electron Microscope）、透過型電子顕微鏡（TEM = Transmission Electron Microscope）などの各種の顕微鏡によって、それぞれの顕微鏡の“守備範囲”内で階層構造を分析してき

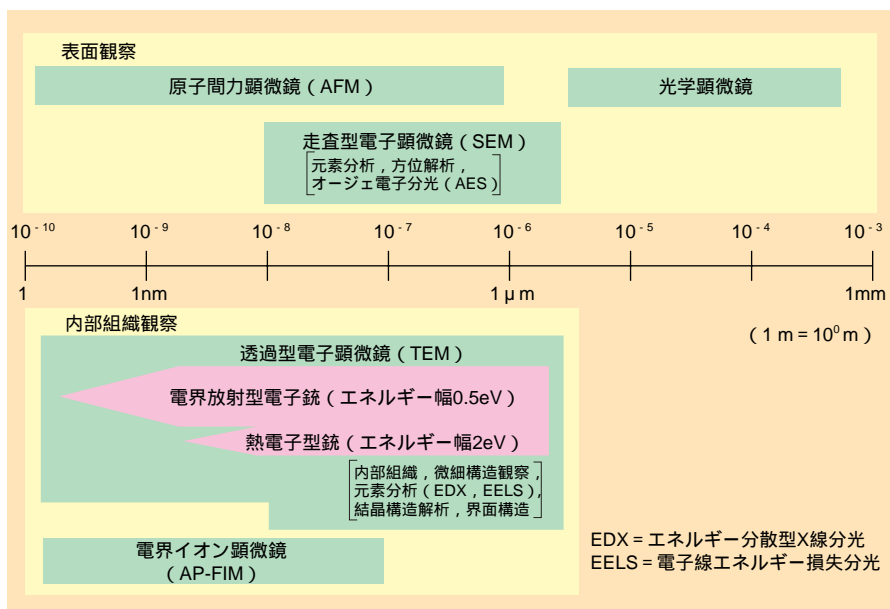


図1 確立した総合的な組織分析・解析技術。表面観察は光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡を組み合わせで行い、内部組織観察は透過型電子顕微鏡や電界イオン顕微鏡で行う

* マルテンサイト組織：炭素を一定量以上含む炭素鋼は、高温のオーステナイト（ γ 、FCC）相状態から水焼き入れや油焼き入れなどの急冷処理を受けると、炭

素が過飽和に固溶したままの状態ではBCC（体心立方格子）あるいはBCT（体心正方格子）に原子の拡散を伴わずに一瞬で相変態する。マルテンサイト変態によ

ってきた相をマルテンサイト組織と呼ぶ。マルテンサイト組織は一般に転位や双晶などの構造欠陥を多く含んでいる

ナノスケール解析ナノ観察

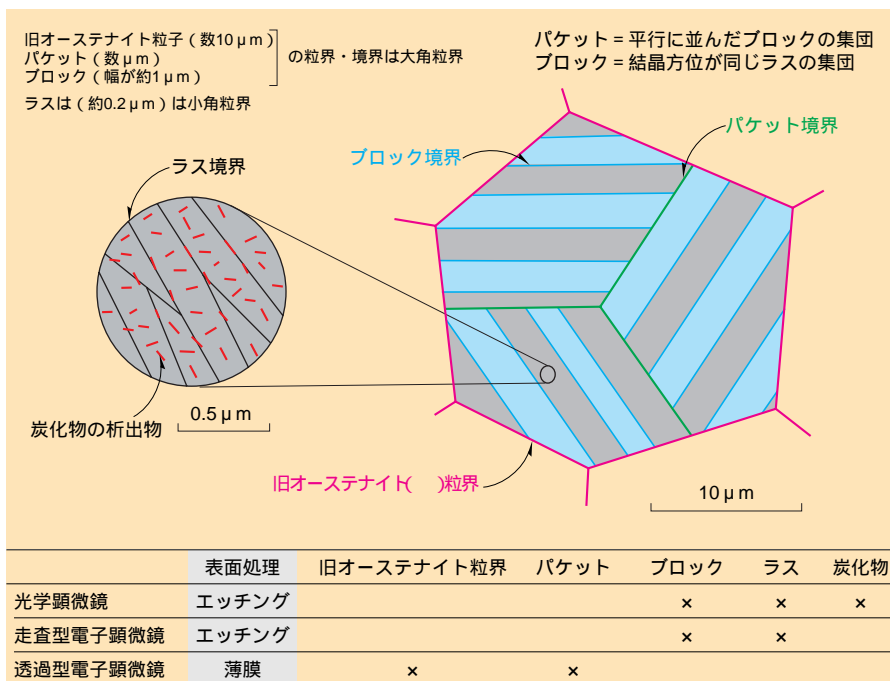


図2 4層の構成要素の階層構造をとるマルテンサイト組織 (○：観察できる、△：ある程度観察できる、×：観察できない)

た。しかし、透過型電子顕微鏡は微小な領域を精密に観察・分析ができる半面、観察できる個所が薄膜になっている部分に限られ、観察したい場所を特定して観察できなかつた。このため、ある範囲の組織の平均値として分析することしかできなかつた。また、各顕微鏡による組織解析結果を相互に関連づけることもかなり難しかった。

超鉄鋼研究センターなどは、各種の顕微鏡の守備範囲を巧みに組み合わせ、1nm (10^{-9} m) のナノスケール単位まで組織を精緻に分析できるように、特定の顕微鏡の測定原理に改良を施すなどの工夫を凝らした。この結果、鉄鋼材料の組織の調べたい部分を精密に観察できる総合的な分析・解析技術を確立した。

鉄鋼材料の組織に対する総合的な分析・解析技術とは、結晶粒径や析出物

の大きさなどの表面観察に対しては、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡 (AFM = Atom Force Microscope) を組み合わせて利用する (図1)。電界放射型オージェ電子分光分析 (FE-AES = Field Emission Auger Electron Spectroscopy) は、走査型電子顕微鏡と組み合わせて利用する。

結晶構造解析や元素分析などの内部組織観察に対しては、透過型電子顕微鏡や電界イオン顕微鏡 (FIM = Field Ion Microscope) を利用する。透過型電子顕微鏡は電子銃を電界放射型にした電界放射型透過型電子顕微鏡 (FE-TEM = Field Emission Gun-Transmission Electron Microscope) に工夫をこらして非常に高い解像度で内部構造を観察できるようになっている。電界イオン顕微鏡は質量分析機器 (AP = Atom Probe) を組み合わせたアトムプローブ・電界イオ

ン顕微鏡として、個々の原子の分布状態を直接観察することができる。

複雑な階層構造のマルテンサイト組織

鉄鋼材料の実用材の多くは、焼き入れ・焼き戻し熱処理を施されて焼き戻しマルテンサイト組織に調整されることで、所定の性能・機能が与えられる。このマルテンサイト組織は、四つの構成要素でできた複雑な階層構造をとっている (図2)。

大きさが数 $10 \mu\text{m}$ の旧オーステナイト相*の結晶粒子は、大きさ数 μm のパケットが詰まった構造になっており、そのパケットは幅が約 $1 \mu\text{m}$ の細長い板状のブロックが詰まってできている。そのブロックはラスによって構成されている。すなわち、旧オーステナイト相の粒子、パケット、ブロック、ラスの四つの構成要素が積み重なってできている。この四つの構成要素の粒界・境界や粒内に数～数 10nm の大きさの炭化物粒子が分散しているという非常に複雑な階層構造をとっている。

旧オーステナイト相の結晶粒界*が、マルテンサイト組織に存在する理由は、鋼材を高温相であるオーステナイト相領域まで加熱した後に、水冷などの急冷による焼き入れ熱処理によって、原子が拡散する間もなくマルテンサイト組織ができるからである。

焼き入れ前のオーステナイト相組織の影響が残るため、旧オーステナイト相の結晶粒子の粒界が存在する。原子の拡散を伴わないマルテンサイト組織だけに、双晶や転位などの構造欠陥が多数生じる。ラスを観察すると、この

* オーステナイト相：鉄は910 から1400 までの温度範囲では、結晶構造が面心立方格子（FCC）となっており、「鉄」と呼んでいる。この鉄を「オース

テナイト相」と呼ぶ。オーステナイト相は、C（炭素）を最大2質量%程度まで固溶する。

構造欠陥を観察することができる。

ナノスケール組織解析は定量的な解析を可能に

マルテンサイト組織の構成要素すべてを観察するには、これまでも数種類の顕微鏡を組み合わせる必要があった。例えば、ナノスケールでも観察できる透過型電子顕微鏡は、見たい観察場所を自由に選ぶことができず、場所を特定できないという問題があった。すなわち従来手法は低倍率の広い視野から狙った微小領域を選び出し、その個所を超高倍率の画像として、しかも低倍率像と同程度の画質の画像として観察・分析することができなかった。この結果、鉄鋼材料のマルテンサイト組織を定量的に関連付け・整理しながら精緻に分析することが難しかった。

鋼組織の観察したい個所をナノスケールの微小領域単位で高画質な画像で組織解析するには、

nm単位からμm単位までの大きさの範囲で各構成要素を明瞭に識別でき、その大きさなどを定量化する能力

大きさが数～数10nmの炭化物などの微細な析出物の化学組成や結晶構造を明らかにする能力

鉄鋼材料に添加された合金元素を原子1個のレベルで、どこにどの程度存在し、この当該原子が組織形成や性質・機能の発現にどのように働いているかを明らかにする能力

を持つ組織分析・解析技術体系が求められる。

これらの能力を持つ組織分析の体系ができあがれば、例えば旧オーステナイト粒界を識別して特定できたり、旧

オーステナイト粒界の上にある数nm程度の炭化物の大きさや形状、分布密度を正確に測ることができる。マルテンサイト組織の各構成要素の状態と性質との関係を、直接定量的に関連付けることができるようになる。

原子間力顕微鏡を鉄鋼材料の組織解析に利用

ナノスケール観察が元々持ち味の原子間力顕微鏡は、これまでは半導体向けのシリコン（ケイ素）などの非常に平坦（へいたん）な表面を原子レベルで観察・解析するために開発され、適用されてきた。原子間力顕微鏡は、高さを測るプローブ（探針）先端の原子と試料表面の原子を原子オーダーまで極限まで近づけると、2つの原子間に斥力が働く原子間力の現象を利用して測る。この原子間力を一定に保つようにプローブの高さ（Z軸方向）を上下に制御する。プローブの上下運動を測ることが、試料表面の凹凸を原子オーダーで測っていることになる。

プローブの上下の位置は、光テコの原理で測る。具体的には、プローブを支持するカンチレバーの位置を、半導体レーザーの反射光を用いた光テコの測定システムで検出する（図3）。

観察する試料は、XYZ方向の3軸を圧電セラミ

ックス・アクチュエーターで微調整できるステージ上に試料をセットし、XY軸方向に試料表面を動かすことで試料表面の凹凸を原子オーダーで連続して測ることができる。

材料基盤情報ステーションは、原子間力顕微鏡がZ軸方向でナノスケールの優れた垂直分解能を持つことと、試料をXY面に動かせることから比較的広い視野を測定できる点に着目した。この着目から、鉄鋼材料の微小組織を観察できる技術を開発した。

開発成功のポイントは観察する試料表面の化学的エッチング処理だった。従来の光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡で観察する場合は、試料表面を腐食液で軽く化学的にエッチングして（溶かして）適度に凹凸がある表面を用意する。ところが、垂直分解能が格段に優れている原子間力顕微鏡にとってはエッチングされた表面は高低差が約200nmもあり、表面の凹凸（高低差）が大き過ぎて、測定の障害になってしまった。原子間力顕微鏡向けには、適切な条件で電解研磨*された試料が、表

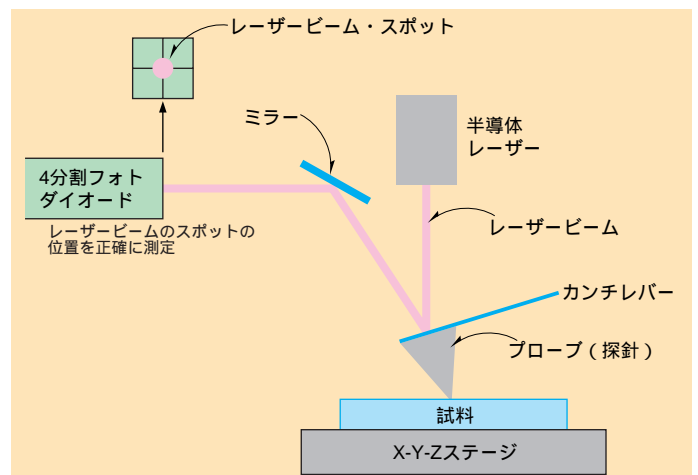


図3 プローブ位置の上下で表面を観察する原子間力顕微鏡。光テコの原理でプローブの位置を測定

* 結晶粒界 (grain boundary) : 金属は多数の結晶粒が集まってできている。結晶粒は原子配列がほぼ規則正しく並んだ単結晶となっている。各結晶粒の向きはあ

まりそろっていないため、結晶粒同士の境では向きの異なる結晶粒同士が向かい合うことになる。この結晶粒同士が向かい合う境を結晶粒界と呼ぶ。結晶粒界は、

隣り合う結晶粒同士の結晶の向きが異なる面状格子欠陥である。転位や双晶などの構造欠陥を多く含んでいる。

ナノスケール解析ナノ観察

面の高低差が50nm程度以下となり、組織観察面として優れた情報を提供することが明らかになった。

電解研磨では、マルテンサイト組織の構成要素間の結晶方位差や、鋼のフェライト相と炭化物との化学的・物理的性質の違いによって、各構成要素の電解研磨の速度に微妙な違いが生じる。この微妙な違いが10nm程度の表面段差となり、原子間力顕微鏡像として検出される。

機械構造用クロムモリブデン鋼のSCM440のマルテンサイト組織をみると、結晶方位の違いが大きい大角粒界*で区分される旧オーステナイト粒界、パケット、ブロックなどの構成要素が明瞭に識別できることが明らかになった(図4)。一方、結晶方位差の小さいラスの組織は、電解研磨速度があまり違わないため、原子間力顕微鏡でも検出できないことも明らかになった。

電解研磨した鉄鋼材料の試料表面を原子間力顕微鏡で表面観察することで、マルテンサイト組織のブロックを初めて明瞭に識別し、そのサイズを定量的に把握することに成功した(図5)。ブ

ロックはマルテンサイト組織の構成要素の中で最も小さい“結晶単位”、すなわちマルテンサイト組織の実質的な“有効結晶粒”であることから、鋼の強さを決める力学的性質に大きな影響を持つとみられていた。

従来の走査型電子顕微鏡では解像度不足のために各構成要素の粒界・境界をはっきりと区別できなかった(図6)。また、透過型電子顕微鏡ではブロック境界とラス境界を区別して観察することが容易でなかった。このため、ブロックをきちんと識別することが困難だった。

炭化物の大きさと存在場所の関係を定量化

原子間力顕微鏡は、マルテンサイト組織のブロックよりも一段と小さい炭化物の存在状態も定量的に解析できる。原子間力顕微鏡で観察される炭化物の中で、各種の粒界に析出している炭化物を別々の色に着色して分別し(図7)、それを画像処理することによって、析出場所別の炭化物サイズ、各種の粒界・境界に対する炭化物の被覆率(占有率)を定量的に整理することがで

きた(図8)。図8から、粒界・境界上に炭化物がある確率がかなり高いことが分かる。

旧オーステナイト粒界を他の構成要素の境界と区別して識別するには、原子間力顕微鏡で一度観察した後に再びエッチングするなどの方法を確立した。

炭化物の大きさを測定する際の留意点は、原子間力顕微鏡のプロブ先端が曲率半径を持っているために、実際により大きめの測定値になることである。このため、補正が必要になる。

超鉄鋼材料研究開発プロジェクトが実用化を目指している、引っ張り強さ1500MPa級という超高強度鋼は、SCM440と同じ化学組成の鋼を改良オースフォーム処理を施し、焼き戻しマルテンサイト組織にすることで、高強度であるにもかかわらず優れた耐遅れ破壊性と耐疲労強さを持つようになった。

この開発鋼のマルテンサイト組織を原子間力顕微鏡で観察すると、通常のSCM440に比べて、旧オーステナイト相の粒界が不規則に蛇行し、ブロックが小さくなり、炭化物の析出物が微細化して一面に分散していることなどが明らかになった(図9)。

粒界上にある炭化物の平均の大きさ

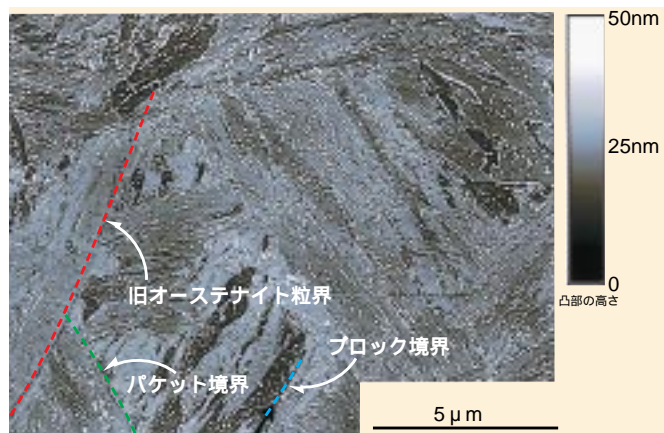


図4 原子間力顕微鏡の観察画像は、マルテンサイト組織の旧オーステナイト粒界、パケット、ブロック、炭化物などの構成要素を明瞭に識別できる

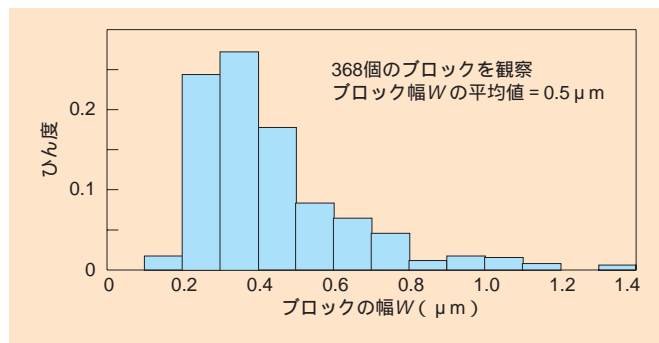


図5 原子間力顕微鏡による観察画像は、マルテンサイト組織中の微細なブロックを明瞭に識別でき、その大きさも定量的に把握できる

* 電解研磨：金属試料の表面を平らにするための表面処理法の一つ。試料となる金属をアノード（陽極）として適切な電解液中につけて電流を通すと、金属表面

の凸部が優先的に電解液中に溶け出すため、平坦な表面に仕上がる。

* 大角粒界・小角粒界：結晶粒界を挟んだ両方の結晶の結晶方位の差が15°以上の場合を大角粒界といい、15°未満を小角粒界という。

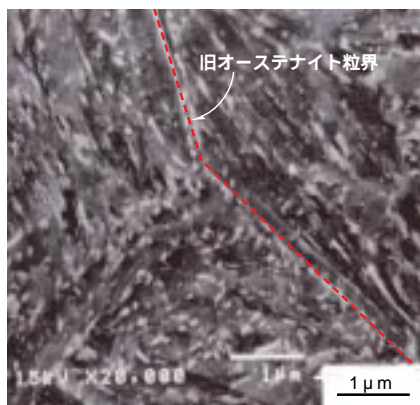


図6 走査型電子顕微鏡で観察したマルテンサイト組織の画像。解像度が不足し、粒界・境界を識別しにくかった

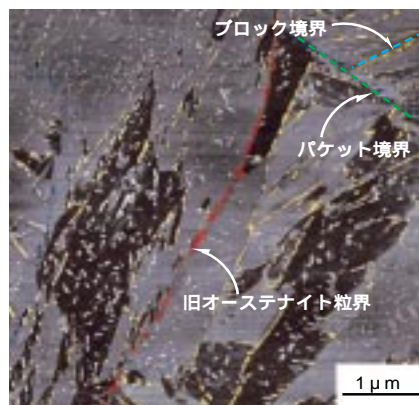


図7 原子間力顕微鏡は粒界・境界上に析出しているいろいろな炭化物を別々の色に着色し分別可能に

は、通常のSCM440に比べて約半分と小さく、粒界の占有率は約20%分少なくなっている。その半面、粒内の炭化物の分布密度が70%多くなっており、粒内に析出した炭化物の平均の大きさが通常のSCM440に比べて約60%と小さくなっている。改良オースフォーム

処理によって、炭化物が微細化し、組織内に均一に分散化する傾向が強まる。原子間力顕微鏡による定量化によって明確になった。マルテンサイト組織のナノスケールでの変化が、鋼の耐遅れ破壊性の改善に貢献していることが初めて明らかになった。

ナノスケール析出物の分析にオージェ電子分光分析を利用

原子間力顕微鏡は、基本的に観察する表面の組織の形や大きさを見る分析装置である。鋼の合金元素の存在状態や分布状況は調べることができない。この合金元素の存在状態や分布状況を調べる分析装置は、これまでは主に電子線マイクロアナライザー（EPMA）が用いられてきた。電子線マイクロアナライザーは、分析対象領域が最小で数100nm以上（実質はμmオーダー）であり、ナノスケールでの組織解析は事実上できなかった。

表面分析技術であるオージェ電子分光分析技術は試料表面に電子線を照射した時に発生するオージェ電子のスペクトルを測定することで元素を分析する。照射する電子線のビーム直径を小

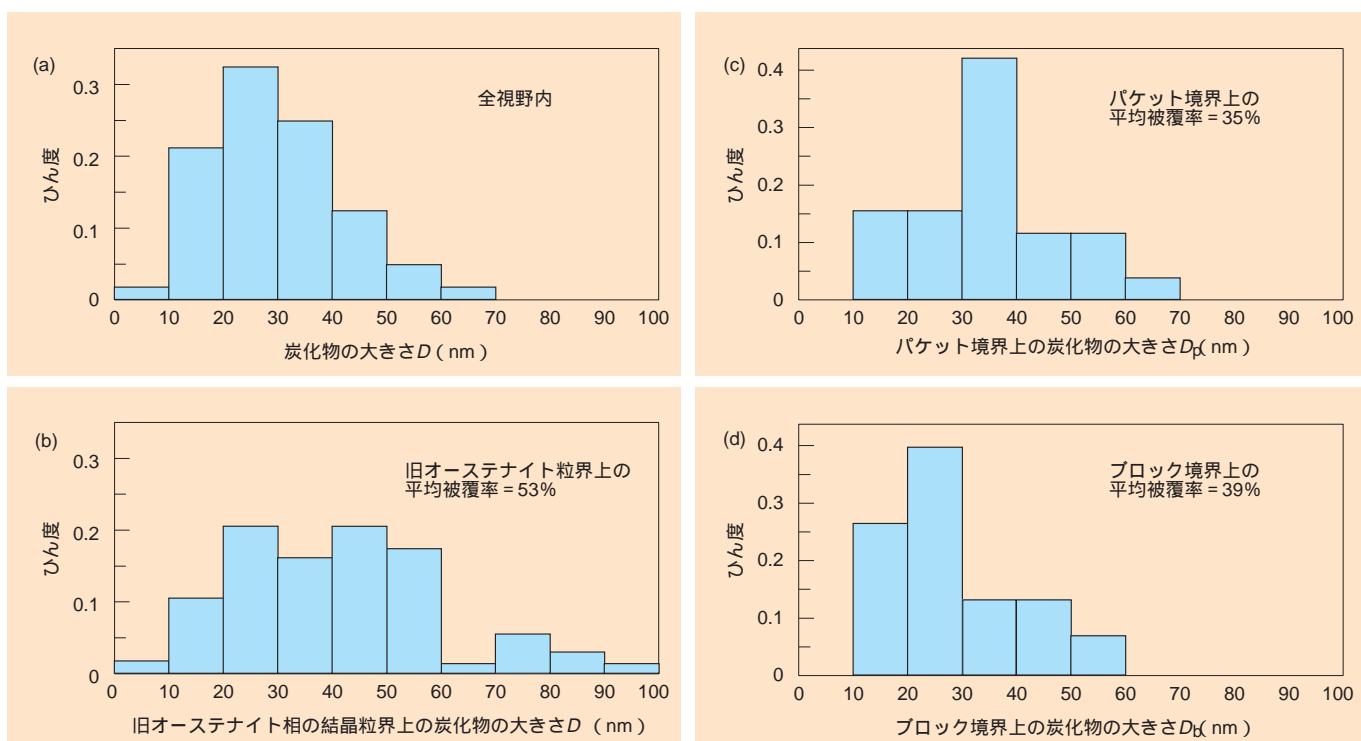


図8 原子間力顕微鏡によって析出場所ごとの炭化物の大きさ、各種の粒界に対する炭化物の被覆率（占有率）を定量的に観察。各Dは炭化物の面積の1/2乗を平均径として求めた

小さくすることが難しいなどの制約から、今まではナノスケールの組織分析には使えなかった。

これに対して、材料基盤情報ステーションは、オージェ電子分光分析の電子線を出す電子銃を従来の熱電子型から電界放射 (FE = Field Emission) 型に変えた装置では、電子線の直径を数10nmまで絞り込めるのでナノスケールの組織分析に適していると考えた。また、オージェ電子の性質上、試料の深さ方向からの情報も試料表面の数nmの深さからに限定されるため、微小な析出物の化学組成を分析する際に、鋼の母地の組成の影響を実質上受けない点が好都合だった。

電界放射型オージェ電子分光分析技術は、電子線マイクロアナライザーでは分析できないホウ素 (B) のような軽元素の分析が可能であることも強みである。さらに、オージェ電子分光分析技術は本来、走査型電子顕微鏡を備えているので、走査型電子顕微鏡での観察によってあらかじめ分析したいナノスケール領域を選定し、狙い撃ちする

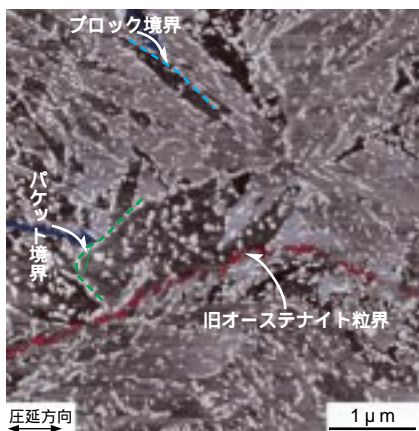


図9 改良オースフォーム処理によって作製された焼き戻しマルテンサイト組織の組織画像。ブロックの大きさが小さくなり、炭化物の析出物が微細化し均一に分散している

分析ができる。

超鉄鋼材料研究開発プロジェクトは、耐熱鋼の研究開発から9質量% Cr添加フェライト相耐熱鋼に139ppmのホウ素 (B) を添加することによって優れた高温クリープ強さを与えることに成功している。

電界放射型オージェ電子分光分析技術によって耐熱鋼の開発鋼を分析した一例を図10に示す。電界放射型オージェ電子分光分析装置の分析結果は、粒界付近に析出している $M_{23}C_6$ と表記される炭化物内にホウ素が濃縮していることを明らかにした。一方、結晶粒内の $M_{23}C_6$ と鋼の母相 (マトリックス) 中にはホウ素が含まれていないことも明らかにした。

この事実から、ホウ素の微量添加によって長時間クリープ強さが向上する機構は、粒界近傍の炭化物中にホウ素が濃縮し、炭化物を安定化させるためと推論された。炭化物が安定化すると、粒界・境界近くのラスやブロックなど



母相 (析出物のない場合)	Fe					Cr
(1) $M_{23}C_6$ (境界近く)	Fe	Cr	W	C	B	
(2) $M_{23}C_6$ (粒内)	Fe		Cr	W	C	
(3) Laves 相	Fe		Cr	W	C	
(4) B, W 化合物	Fe	Cr	W	C	B	

図10 電界放射型オージェ電子分光分析装置は、粒界付近に析出した $M_{23}C_6$ 炭化物の析出物内にホウ素が濃縮していることを分析

も安定化され、回復しにくくなり、クリープ強さが向上する。この解析結果は性能向上の有力な指針となる、貴重な成果として評価されている。

透過型電子顕微鏡を鉄鋼材料向けに大幅改良

透過型電子顕微鏡は微細組織の内部構造を観察・解析する手法として広く用いられている。

透過型電子顕微鏡にEDX (エネルギー分散型X線分光 = Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) を組み合わせることによって析出物の化学組成を分析することができるが、従来は電子のビーム線直径を小さくできない制約から、空間分解能に限界があった。このため、一定サイズ以下の析出物を分析できなかった。

この問題に対応するために優れた性能を持つ電界放射型透過型電子顕微鏡を導入し、いろいろな工夫を加えた (図11)。電界放射型透過型電子顕微鏡は、電子銃を電界放射型にすることで電子線の直径を0.5nm程度まで絞られるようにしたもので、輝度・解像度が格段に向上した。この電界放射型透過型電子顕微鏡には、数々のサブデバイスが装備されており、高性能・重装備型の透過型電子顕微鏡に仕上がっている。

以前は、電界放射型透過型電子顕微

鏡を鉄鋼材料の観察に適用するには大きな障壁があった。マルテンサイト組織の鋼材は磁性体であるため、透過型電子顕微鏡で高倍率の画像を得ようとすると電子レンズで発生する磁場の強さがあまりに強烈なため、磁性体の試料が磁場に引っ張られ、試料が動く“試料ドリフト”が生じてしまう。透過型電子顕微鏡の基本動作の一つである試料傾斜ができなかった。さらに、試料の帯びる磁性が逆に電子線自体にも影響し、電子線の平行性が劣化し、理想的な電子線プローブを得ることができなかった。

試料ドリフトの問題に対して、試料ホルダーを改良し、電子線の平行性はレンズ電流の補正幅を大きくするなどに対応をとった。この結果、鋼材のマルテンサイト組織をナノスケールで高解像度の画像として得ることに成功した。電界放射型透過型電子顕微鏡に高分解能電顕法を適用して極限にまで倍率を上げた場合、鋼の結晶の格子像の観察もできるようになる。

従来の透過型電子顕微鏡では観察できなかった析出物の結晶方位と母相（マトリックス）の結晶方位があまり異なる整合性の高いコヒーレントな析出物も観察可能となり、その結晶構造、方位関係、界面構造までも容易に分かるようになった。600 で焼き戻したバナジウム（V）添加鋼に、数nmの板状のコヒーレントなバナジウム炭化物が多量に析出していることを観察するのに成功した。（図12）。この観察結果は、コヒーレントな炭化物の析出が鋼中の水素に安定な居場所を提供することを示唆しており、今後の耐遅れ破

壊性に優れた高強度鋼の開発に大きな手がかりを与えるものである。

合金元素の分布を示す 元素分布マッピングが可能に

導入した電界放射型透過型電子顕微鏡は、電子線エネルギー損失分光装置（EELS = Electron Energy Loss Spectroscopy）を装備し、分析機能を大幅に向上させている。さらに、電子線エネルギー損失分光を基にしたエネルギーフィルター（EF = Energy Filter）装置からの画像情報を利用すると、観察視野内での各合金元素がどこにどの程度分布しているかを示す元素分布マッピングが得られ、組織解析の有力な武器になっている。

また、この電子顕微鏡には、高い解

像度を維持したままの状態、低倍率で広い視野を短時間で測定するために、高画素数（2048 × 2048 ピクセル）のCCD（電荷結合素子）カメラが取り付けられている。

元素分布マッピングの一例として、鉄・クロム・バナジウム・炭素組成の鋼の組織を示す（図13）。各元素の元素分布マッピングは、透過型電子顕微鏡の画像と同一視野で求めることができ、組織との対応が一目瞭然に提示される。透過型電子顕微鏡の画像では、コントラスト不足のために微細な析出物が鮮明には見ることはできなかったが、鉄元素だけを見る鉄元素マッピング画像では微細な析出物を捕らえている。また、クロムとバナジウムの元素分布マッピングと炭素の元素分布マッピングの位置がよく一致することから、クロムとバナジウムはそれぞれ炭化物をつくっていることが分かる。

このように元素別に分布状態を観察できると、複雑な組織でもどこにどの種類の析出物が分布しているかが明らかになる。この結果、各析出物が鉄鋼材料の性能・機能にどのように効くかを知ることができる。

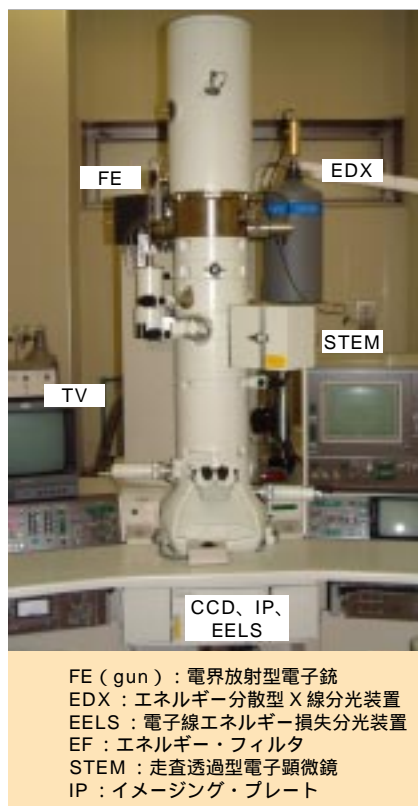


図11 電界放射型の透過型電子顕微鏡

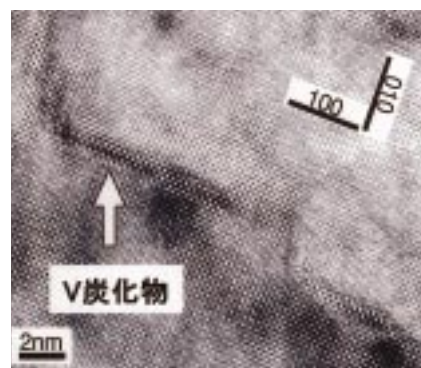


図12 超微細なコヒーレント析出物の観察。その結晶構造、方位関係、界面構造までも容易に知ることができる

電界イオン顕微鏡の連続観察で 3次元の元素分布マッピング作成

電界イオン顕微鏡に飛行時間型 (TOF) 質量分析器を取り付けたアトムプローブ・電界イオン顕微鏡は、金属表面の個々の原子を直接観察できるだけでなく、個々の原子の質量を測定することによって、元素の種類を判別することができる究極の局所分析装置である。

電界イオン顕微鏡は、針状の試料先端の表面の原子層を強い電界 (1nm 当たり数 V) によってイオン化し、先端から飛び出させる。このイオンを位置敏感型検出器で検出し、イオンの質量と飛び出した位置も同時に測定する。このため、試料の先端は鋭く尖った (半径 50 ~ 200nm) 針状形状とし、超高真空中で極低温 (70K 以下) に保持して試料に高電圧を印加する。

このままでは、試料表面の原子の2次元の元素分布マッピングに過ぎない。電界蒸発を何回も繰り返し、1原子層ご

とに元素を取り出し、複数の原子層を深さ方向の情報として原子100万個分程度蓄積し、そのデータをコンピュータで3次元で整理し構築すれば、3次元の元素分布マッピングとなる。

現時点ではアトムプローブ・電界イオン顕微鏡は、他の分析装置では観察することができない超微細な析出物や微量偏析、スピノーダル分解による微小な濃度変化などのナノスケールの合金元素の分布状況を観察することに強みを発揮している。

一例を挙げると析出硬化型ステンレス鋼のPH17-4鋼は400 での長時間時効で材質劣化が生じることが知られているが、その原因は解明されていなかった。同ステンレス鋼の長時間時効中の組織変化の実態がよく分からなかったからである。

アトムプローブ・電界イオン顕微鏡による観察から、数nmスケールでクロム (Cr) の濃度変化が起こっていることと、1 ~ 2nm と微細な銅 (Cu) 析出

物のほかに、ニッケル (Ni) 濃度が高いケイ素化合物に隣接して、数nm以上の大きさの銅の析出物が現れることが初めて明らかになった。これによって析出硬化型ステンレス鋼の材質劣化の機構の解明に手がかりが得られた。

ナノスケール組織解析は 鉄鋼材料開発の宝の山

今回、確立した総合的な組織分析・解析技術は、ナノスケールでの鉄鋼材料の組織解析を可能にし、これまでは不明確であった微細構造や化学組成を明らかにし、組織と性質・機能の因果関係を解き明かし始めた。超鉄鋼研究センターの、研究開発目標である鉄鋼材料の性質・機能を飛躍的に向上させる手がかりを提供する。

この結果、乗り越えることが不可能と思われた技術の壁も、ナノスケール組織解析によってもたらされる新しい科学的知見によって次々と突破できると考えている。

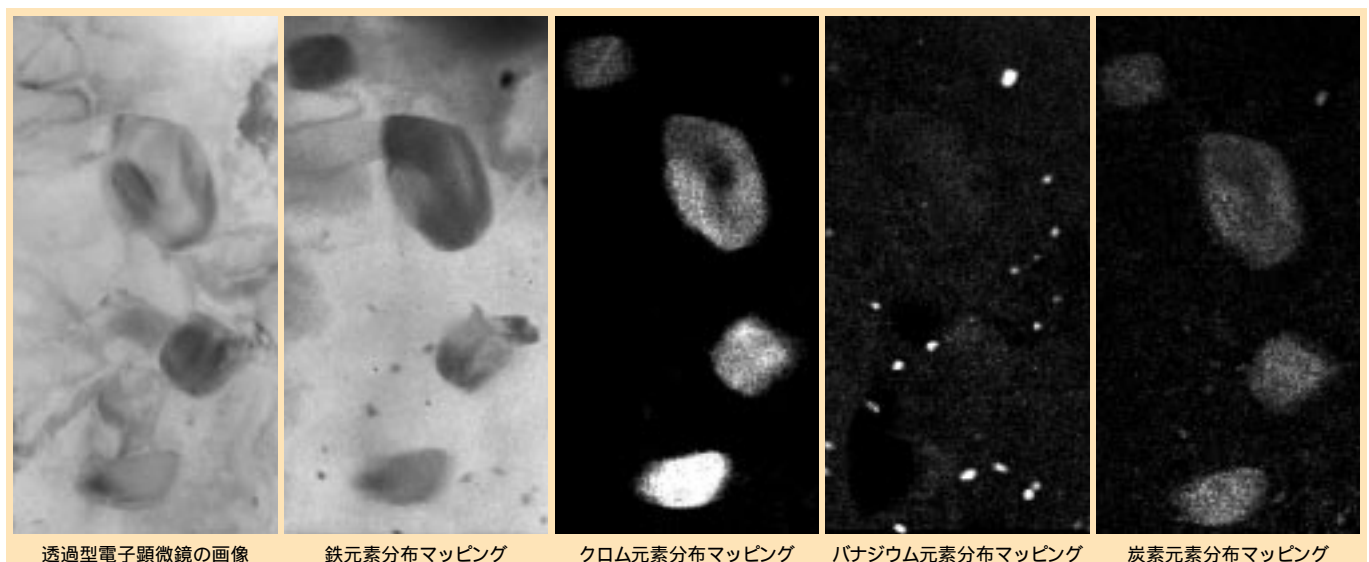


図 13 電子線エネルギー損失分光装置とエネルギーフィルターの組み合わせによる元素分布マッピング

鉄鋼組織の硬さをナノスケールで測定 マルテンサイト組織の強化機構を解明

物質・材料研究機構の超鉄鋼研究センターと材料基盤情報ステーションは、10年計画で取り組んでいる「超鉄鋼材料」研究開発プロジェクトを的確に進めるために、総合的な組織分析・解析技術確立し、機構を解明する支援体制を築きつつある。これまでは引っ張り強さや硬さなどの機械的性質は、組織全体という巨視的な平均的数値としてとらえられてきた。これに対して超鉄鋼研究センターなどは、ナノスケールの組織分析・解析技術を追究する一環として、組織の微小領域の機械的性質を調べている。原子間力顕微鏡（AFM）を基に開発したナノスケール硬さ試験装置を用いて、マルテンサイト組織などの不均一で微細な組織の構造・機構を解明しつつある。複雑な階層構造を持つマルテンサイト組織の強化機構を解明することで、超高強度鋼の研究開発に大きな手掛かりを与え始めている。

超鉄鋼研究センターと材料基盤情報ステーションは共同で、鉄鋼材料の組織をナノスケールまで観察・測定できる総合的な組織分析・解析技術を追究している。こうした中から、nmオーダーの微小領域単位で測りたい個所の硬さを測れる革新的な硬さ試験装置を開発し成果を上げている。鉄鋼材料の各性能・機能を決める機構を探るには組織観察に加えて、組織と硬さなどの力学的性質を微細に測ることが不可欠である。

組織の機械的性質を ナノスケールで分析

鉄鋼材料向けのナノスケール組織分析・解析技術の登場によって、鉄鋼材料の各性能・機能をnmオーダーの微小組織に対応づけて厳密に推論・解釈できつつある。ナノスケールの組織観察、析出物などの組成分析、各合金元素の分布などの情報だけでは、ナノスケールの微小組織と鉄鋼材料の機械的・物理的性質の関係を直接に結びつけるには不十分な場合もある。測定したい微

小領域の機械的性質、例えば大きさが数100nmの結晶粒子の粒内硬さと粒界近傍の硬さの違いや、微細な析出物（介在物）の硬さや弾性係数などを測定できれば、各性能・機能を決めている機構を一層精緻（せいち）に推論・解釈できる。

原子間力顕微鏡利用の ナノスケール硬さ試験装置

金属材料の硬さを測る硬さ試験装置として、ピッカース硬さ試験装置が良く利用されている。ピッカース硬さ試験装置は、ダイヤモンドなどの硬い物質でできた4角錐の圧子を試料表面に一定の力で押し込み、力を除いた後に残る圧痕（あっこん）の面積を硬さの測定に用いる。押し込み力を圧痕の面積で割り算した値で、測定個所の硬さを表す。この装置は、nmオーダーの微小組織を正確に特定できない。圧痕面積を測る光学顕微鏡の分解能の限界を超しているからだ。

材料基盤情報ステーションは、nmオーダーの微小領域の組織観察ができる

ように原子間力顕微鏡（AFM = Atomic Force Microscope）を用いて観察する技術を鉄鋼材料向けに開発した（pp.3-10の解説を参照）。原子間力顕微鏡は鋭角のケイ素（シリコン）製のプローブで試料表面の超微細な凹凸を測定・観察する。プローブ先端の原子と試料表面の原子が極めて近づいた際に原子同士に働く原子間力を一定にするようにプローブの位置を上下させるのが測定原理である。

この原子間力顕微鏡のプローブを探針として試料表面の微小領域に押し込み、押し込み力と押し込み深さを測れば、nmオーダーの微小領域の硬さ試験が実現する。このナノスケール硬さ試験装置は、原子間力顕微鏡によるナノスケールの微小領域の組織観察もできるように、硬さを測定する探針と、原子間力顕微鏡として組織表面をナノスケールで観察するプローブを兼ねる構造を採用した「AFM・ナノインデンテーション複合装置」である（図1）。原子間力顕微鏡で表面観察している個所の硬さを測定するために、硬さ測定用に機能を切り替える仕組みである。こ

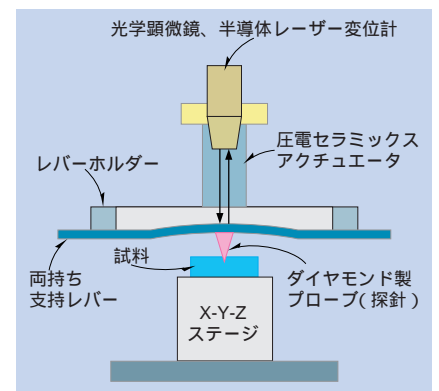


図1 ナノスケール硬さ試験装置「AFM・ナノインデンテーション複合装置」の模式図。鉄鋼材料に対して、nmオーダーの微小領域の硬さを測定できる

*電解研磨：金属試料の表面を平らにするための表面処理法の一つ。試料となる金属をアノード（陽極）として適切な電解液中につけて電流を通すと、金属表面

の凸部が優先的に電解液中に溶け出すため、平坦な表面に仕上がる。

ナノスケール解析 ナノ分析

の結果、nm オーダーの微小領域の場所を特定しながら、硬さを測定できる。

原子間力顕微鏡をナノスケール硬さ試験装置に利用しようと考えた理由は、まず、nN レベルと非常に微小な力を測定できるからである。次に原子間力顕微鏡のZ軸（垂直方向）上の分解能が原子の大きさに近いnm オーダーと優れているからである。さらに、原子間力顕微鏡はプローブの位置を走査型電子顕微鏡と同程度と広範囲に動かすことができ、広い観察範囲から微小領域を特定できる利点を併せ持つからである。

探針を両持ち支持によって試料表面に垂直に押し込む

原子間力顕微鏡はプローブを片持ちカンチレバーで支持する方式を採用しているのに対して、原子間力顕微鏡を利用したナノスケール硬さ試験装置は、探針である圧子をレバー中央に配置した両持ちで支持する方式を採用した。

両持ち支持方式にすることで探針を試料表面に垂直に押し込むことができる（図2）。探針は両持ちレバーホルダーに取り付けた圧電セラミックス・アクチュエーターによって押し込まれ、

精密に制御される。押し込み力は両持ち支持されたカンチレバーの弾性たわみを半導体レーザー変位計で測って求める。圧子である探針（形状は3角錐）は対稜角が60～115°と大きいダイヤモンドを用いている。測定したい個所に探針を正確に位置決めするために、光学顕微鏡とCCD（電荷結合素子）カメラも組み込んである。

ナノスケール硬さは、正確には試料表面の押し込み深さと押し込み力の関係を示す「押し込み曲線」から求められる〔図2の(b)〕。ナノスケール硬さは、押し込み力が同じ場合は、当然のことながら押し込み深さが浅い方が硬い。押し込み曲線の勾配から弾性係数の一つであるヤング率が求められることも、この試験装置の大きな特徴であり、この押し込み曲線から総合的な力学的性質を求めることができると考えている。

ナノスケール硬さとピッカース硬さを関連付け

ナノスケールの硬さの測定データが、金属材料の硬さを示すのによく使われているピッカース硬さ（HV）などの既

存の硬さデータに正確に関連づけられないと、ナノスケール硬さと力学的性質の関係を明らかにできない。

この点からナノスケール硬さをピッカース硬さに関連づける対応（変換）関係を求める方法を検討した。対応関係は同一の標準試料をナノスケール硬さ試験装置とピッカース硬さ試験装置で測定し、その測定値の相対関係を求める方法にした。標準試料は銅やニッケル、モリブデン、タングステンを用いる。結晶粒界や析出物の影響を排除するために純金属の単結晶を標準試料に用いている。さらに、マクロスケールの領域からナノスケールの領域まで、試料表面の加工層の影響を極力排除するために、電解研磨*によって試料の表面を極めて平坦（へいたん）にした

この標準試料に対してナノスケール硬さ、ピッカース硬さを測り、その測定結果を付き合わせるにより、次の換算式を得た。

$$HV^* = [F/\{p(h+q)^2\}]^n$$

ここで、 HV^* はピッカース硬さ測定値（HV）に変換されたナノスケール硬さ、 F はナノスケール硬さ試験での押し込み力、 h は押し込み深さ、 p と q 、 n は探針（圧子）の形状によって決まる定数である。

この換算式によって、ナノスケール硬さからマクロスケール硬さまでを、同じ“物差し”で評価できることになり、ナノスケールの力学的性質の情報を用いてマクロスケールの力学的性質を解析する道が開かれた。

このナノスケール硬さ試験装置は、その基となった研究開発成果が特許化され既に実用化されている。現在、そ

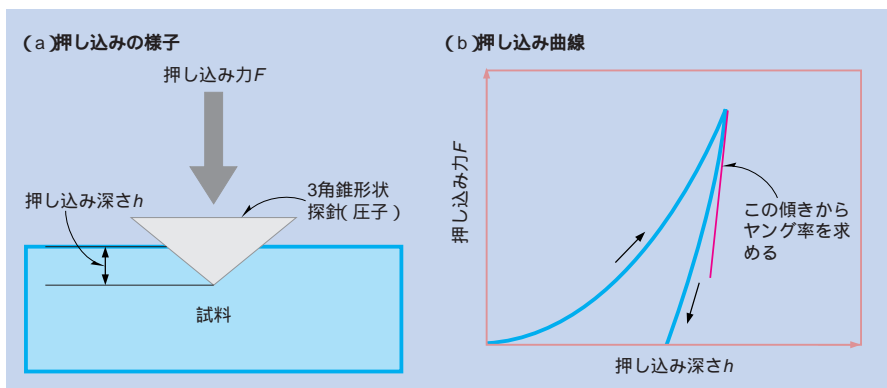


図2 ナノスケール硬さ試験装置の原理。(a) 試料に探針を押し込んで、硬さを測定する、(b) 押し込み力と押し込み深さによって求まる押し込み曲線

の標準試料の基となる技術も特許出願され、実用化に向けて企業と共同研究が進行中である（p.14の別掲記事を参照）。

超微細粒鋼フェライト相の結晶粒子の硬さを測定

超鉄鋼材料研究開発プロジェクトが研究開発している、フェライト相とセメント相の混合組織である超微細粒鋼を、ナノスケール硬さ試験装置で調べた。超微細粒鋼はフェライト相結晶粒子の微細化効果によって優れた強さを得ており、その効果はホール・ペッチ（Hall-Petch）の式によって次のように表現される。

$$\sigma_B = \sigma_0 + kd^{-1/2}$$

ここで、 σ_B は引っ張り強さ、 σ_0 は結晶粒径が無限大に大きい結晶粒子の強さ（つまり結晶粒子1個の強さ）、 d は結晶粒径、 k はロッキングパラメータ（Locking Parameter）と呼ばれる定数である。

ホール・ペッチの式は同一の化学組

成の鋼材で結晶粒子の大きさを系統的に変化させた多数の試料の組織観察と引っ張り試験結果の整理から経験的に導かれたもので、つまり σ_0 を直接測定したり、細粒鋼中の結晶粒界による強化効果を直接確認したものではない。

そこで、ナノスケール硬さ試験装置で粒径 $1\mu\text{m}$ 程度の超微細粒鋼の結晶粒子1個の硬さを測定した（図3）。探針（圧子）の対稜角を大きくしたり、押し込み力を増加させるなどによって圧痕を大きくし、押し込み力を受ける結晶粒子数を2個、3個と順次増加させてナノスケールの硬さを測った。この測定結果をマクロスケールのピッカース硬さと合わせて、圧痕の大きさに対して整理した（図4）。比較のために、平均粒径約 $30\mu\text{m}$ と粒径が粗大な極低炭素鋼の硬さ測定結果も併せて図4に表示した。

ナノスケールの硬さ測定によって、超微細粒鋼の結晶粒子1個のナノスケール硬さ HV^* は約130と、初めて直接測定することができ、極低炭素鋼のナノ

スケール硬さ $HV^* = \text{約}100$ （これが鋼の基本硬さ）に比べてやや高いことが明らかになった。圧痕の大きさが大きくなるように測定すると、超微細粒鋼のナノスケール硬さ HV^* は急激に増加し、圧痕の大きさが結晶粒径の10倍程度の大きさになると、ピッカース硬さの $HV = 210$ にほぼ一致する。圧痕が大きくなると、押し込み力を受け止める結晶粒子の数が増えるため、結晶粒界の働きが大きくなる。圧痕の大きさが $10\mu\text{m}$ 以上の場合の $HV = 210$ と $HV^* = 130$ の差の80が結晶粒界による強化効果の分であると解釈できる。これによって結晶粒子の微細化による強化効果を直接確認することに初めて成功した。

ここで、経験的によく用いられている $\sigma_B(\text{MPa}) = \text{約}3HV$ の関係から、硬さの差80を強さの差に換算し、結晶粒径 $d = 1.2\mu\text{m}$ の値を用いて計算すると $k = 2.6 \times 10^5 (\text{N}/\text{m}^{3/2})$ となり、F. B. Pickeringが実験結果の解析から求めた $k = 2.4 \times 10^5 (\text{N}/\text{m}^{3/2})$ と極めてよく一致することが分かった。

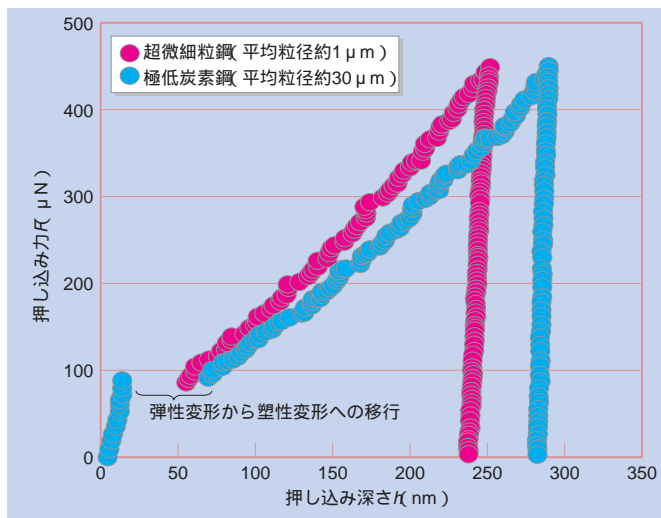


図3 平均粒径約 $1\mu\text{m}$ の超微細粒鋼の押し込み曲線。比較鋼として、平均粒径約 $30\mu\text{m}$ （粗大粒）の極低炭素鋼の押し込み曲線も示す

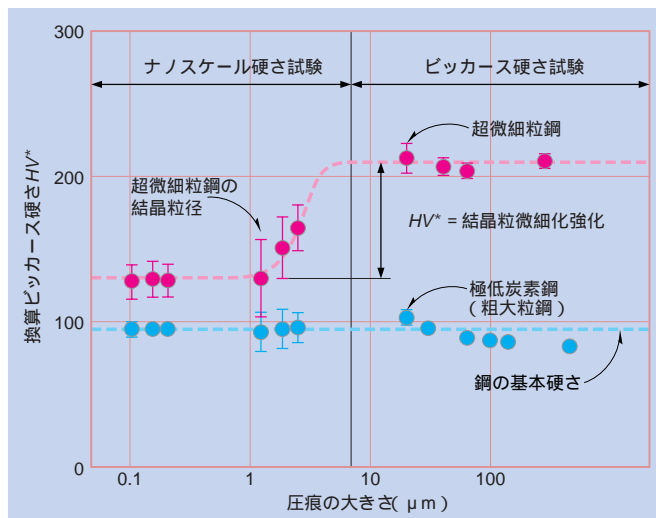


図4 探針（圧子）の圧痕の大きさに対する硬さの変化。超微細粒鋼への圧痕が大きくなると、硬さが大きくなる

*大角粒界・小角粒界：結晶粒界を挟んだ両方の結晶の結晶方位の差が15°以上の場合を大角粒界といい、15°未満を小角粒界という。

マルテンサイト組織の強さの秘密

焼き戻しマルテンサイト組織は高強度鋼の組織としてよく利用されている。マルテンサイト組織が複雑な階層構造をとるために（p.4の図2参照）これまで引っ張り強さや降伏強さに対する組織中の各強化効果の影響が定量的に正確にとらえられていない。

マルテンサイト組織の構成要素は、サイズの大きい順に、旧オーステナイト粒子、バケット、ブロック、ラスの四つである。これに微細な析出物である炭化物が加わる。このうち、ラス同士の境界は結晶方位差が小さい小角粒界*であるため、ラスによる強化機構はほとんどないと考えられる。これ以外の構成要素の結晶粒界・境界は、すべて結晶方位差の大きい大角粒界*となっている。旧オーステナイト相の結晶粒子とバケットは、ブロックや炭化物に比べて非常に大きいので強化機構はあまり働かず、強さ向上に対する寄与は無視できるほど小さいと考えられる。

機械構造用クロムモリブデン鋼であるSCM440鋼のマルテンサイト組織のナノスケール硬さ HV^* を測定し、その測定結果とピッカース硬さ HV の値を、圧痕の大きさに対して整理した（図5）。マルテンサイト組織中の炭化物の分散強化効果とブロック幅の微細化による強化効果を調べるため、炭化物同士の分散距離、ブロック幅 W_{blo} などを図5に表示した。「圧痕の大きさが結晶粒径の10倍になった時がピッカース硬さに相当する」という経験則から、図5中には「10」と「 $10W_{blo}$ 」も表示した。

10 と $10W_{blo}$ を考慮すると、ピッカ

ナノスケール硬さ試験装置の特許と商品化

ナノスケール硬さ試験装置の研究成果（発明）は、「微小表面硬度測定装置」として特許になり（特許第2725741号）物質・材料研究機構（当時は、金属材料技術研究所）は島津製作所に実施権をライセンスした。「ナノスコピック表面検査装置SPH-1」（商品名）として市販されている。

同時に、ナノスケール硬さ評価法についても「微小領域の硬さ試験方法」として特許出願し特許として成立した（特許第2879679号）。現在、ナノスケール硬さ試験用の標準試験片の実用化を目指して、山本科学工具研究社（本社千葉県船橋市）と共同研究を進めている。

ース硬さは鋼の基本硬さ HV_{bas}^* （=約100）、固溶強化と転位強化による硬さ上昇分 HV_{dis}^* 、炭化物の分散強化による硬さ上昇分 HV_{pre}^* 、結晶粒子の微細化強化（この場合はブロック幅の微細化）による硬さ上昇分 HV_{bou}^* に分けることができる。

この結果、各強化効果の寄与度を定量的に把握することができる。「細粒化強化（ブロック幅）による硬さの上昇 HV_{bou}^* の影響が最も大きく、強化効果の約半分を占める」ことが初めて明らかになった。このことは「マルテンサイト組織の強化効果の80%以上はブロック内の強さ、すなわち微細な析出物強化効果と転位強化効果によるもの」という従来の解釈に見直しを迫る結果となった。

今回の解析から、「ロッキングパラメーター k がブロック境界上に析出した炭化物の影響を受ける」ことも明らかになった。 k が境界上の炭化物によって変化する事実は重要な発見であ

る。この結果は、粒界炭化物の存在状態を制御することで、マクロスケールの強さは同じであっても粒内硬さと粒界近傍硬さのバランスを任意に制御できる可能性を示唆し、マルテンサイト組織の強度設計に新しい考え方を提供した。

さらに、遅れ破壊性や疲労強さを向上させるには、粒界炭化物の大きさと数を極力減少させ、マクロスケールの強さを主にブロック内強化によって確保できるマルテンサイト組織が良いという開発指針が得られた。この指針に従って開発されたのが「改良オースフォーム処理」によるマルテンサイト組織鋼である。

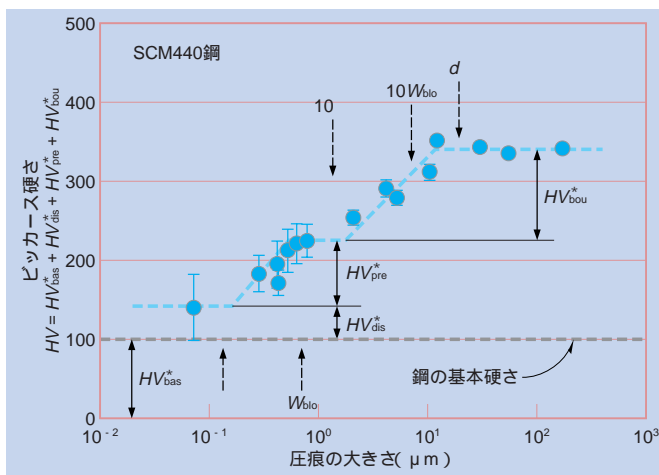


図5 探針の圧痕の大きさに対する硬さの変化。マルテンサイト組織の硬さは、さまざまな強化効果の影響を受けている

独立行政法人の物質・材料研究機構とは

「超鉄鋼材料」研究開発プロジェクトを推進している独立行政法人の物質・材料研究機構は、平成13年度(2001年度)に独立行政法人として発足しました。当時、文部科学省の所管の金属材料技術研究所と無機材質研究所を統合した研究機関として誕生し、21世紀の物質・材料の科学技術に対する研究開発を先導する、世界中核的研究拠点として研究開発を進めています。

独立行政法人の物質・材料研究機構は、文部科学省が策定した研究開発目標に対して、自らが策定した中期計画に沿って、効率的かつ自立的な研究開発を進めています。世界中核的研究拠点として、オープンな体制で研究開発を推進し、産学官(官=独立行政法人)連携のために共同研究や研究者同士の交流を積極的に進めています。また、技術移転を進め、ベンチャー企業の創設、物質・材料分野の情報収集・発信を実行しています。



超鉄鋼研究センター

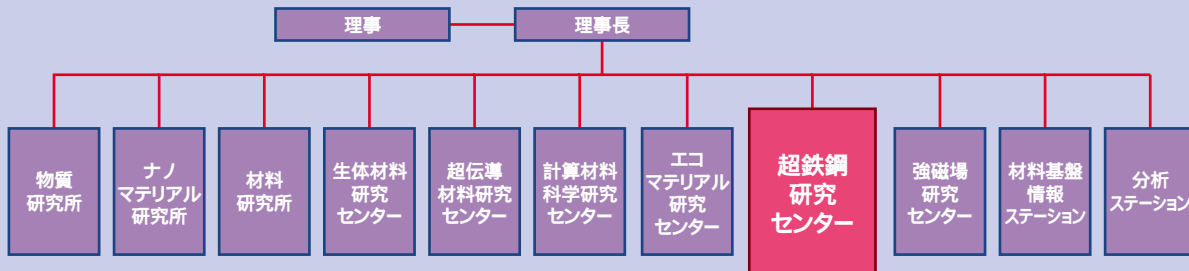
独立行政法人の物質・材料研究機構の1組織である超鉄鋼研究センターは、グローバルな視点からは地球環境問題を解決する鉄鋼材料を、東アジアの視点からは高耐震性と高耐食性を根本的に解決する基盤研究開発をそれぞれ目標にしています。基盤研究開発は、材料設計・開発から構造体の開発、商品化までの一連の技術を戦略的に推進しています。

本センターは、センター長・副センター長の下に、冶金グループ、金相グループ、耐熱グループ、耐食グループ、溶接グループの5つのグループで構成され、挑戦的な研究開発テーマに対してグループ間を有機的につないで戦略的に進めています。

研究開発の指針は、国際的な視野に立った研究戦略と連携戦略を基本に、「使われてこそ材料」の視点から、鉄鋼材料のエンドユーザーである製品設計者と連携を強化し、新しいモノづくりに挑戦しています。人材育成に対しても、国際的な視野の下に、鉄鋼材料の研究開発を担う次世代の人材を育てる戦略を立て、実践しています。

また、研究開発成果の速やかな実用化を図るために、超鉄鋼研究センターは企業などへのリエゾン機能として「商品化研究室」を設置し、物質・材料研究機構の技術展開室との密接な連携のもとに、企業との共同研究や技術移転を積極的に進めています。

物質・材料研究機構 組織図



小冊子「近未来の鉄鋼材料を知る」no.3

2002年12月20日発行

企画・編集：物質・材料研究機構 超鉄鋼研究センター
日経BPクリエイティブ企画制作本部(丸山正明)
日本鋼管テクノサービス(田中淳一)

デザイン・制作：日経BPクリエイティブ
制作管理本部(水谷靖男)
梓測 勉

印刷：大日本印刷
発行：独立行政法人 物質・材料研究機構



 独立行政法人 物質・材料研究機構

〒305-0047茨城県つくば市千現1-2-1
URL : www.nims.go.jp

新世紀構造材料（超鉄鋼）
URL : www.nims.go.jp/stx-21/jp/index.html