

NRIM NEWS



科学技術庁 金属材料技術研究所

National Research Institute for Metals



“ナノテクノロジーが開く新しい鉄の世界Vol.2”

—力学特性をナノスケールで測る—
—電気化学的挙動をナノスケールで測る—
—鋼中水素をナノスケールで見る—

- 焼戻しマルテンサイト鋼の強度発現機構を考える
- 超微細粒フェライト鋼の強化メカニズムに迫る
- 疲労破壊の謎に迫る
- スーパーケルビンフォース顕微鏡による
大気腐食機構の解明
- 銀デコレーション法とAFMによる水素の可視化



11

2000 NOVEMBER

ナノテクノロジーが開く新しい鉄の世界Vol.2

—力学特性をナノスケールで測る—

焼戻しマルテンサイト鋼の強度発現機構を考える



評価ステーション
大村 孝仁

焼もどしマルテンサイト鋼は各種機械構造部品に使用される高強度材料です。例えば、代表的な低合金中炭素鋼のSCM440鋼は450℃で焼もどしを行っても、引張強度1400MPa、ビッカース硬さ450程度と高い強度を示します。この高い強度の担い手は、転位密度と微細炭化物によるマトリクス強化だと考えられてきました。しかし、これまでにマトリクスの強度を直接測定した例はありません。マルテンサイトの有効結晶粒であるブロックの幅が1μm程度と小さく、マイクロビッカース試験でも粒界の影響を受けてしまうからです。

マルテンサイトのマトリクス強度を測定するためには圧痕サイズがブロック幅の10分の1、つまり100nm程度である必要があります。これを可能にするのがナノインデンテーションです。われわれは、圧痕のサイズを100nm～4μmと変えることができる測定技術を独自に開発しました。超鉄鋼プロジェクトでは、このナノインデンテーション技術を応用し、マルテンサイトのマトリクス強度を測定してミクロスケールの力学特性からマクロな力学特性を解明するという、これまでとは全く異なる解析手法にチャレンジしています。

図1は、450℃焼もどしSCM440鋼で測定した硬さと圧痕サイズの関係です。圧痕サイズは、

100nmから旧オーステナイト(γ)粒径の数倍に相当する50μmまでの広範囲にわたっています。図の縦軸はビッカース硬さHvとナノインデンテーションによる換算硬さHv*です。圧痕サイズ10μm以上はマイクロビッカース試験の結果ですが、この範囲ではHv=450と硬さは一定です。しかし、圧痕サイズが10μmより小さくなると、硬さが低下していることがわかります。そして圧痕サイズが100nmの微小領域の硬さはHv*=200で、マクロ硬さの1/2以下となっています。図2は、焼もどしマルテンサイトの原子間力顕微鏡像にナノインデンテーションの圧痕サイズを示したものです。圧痕100nmは間違いなくブロック幅よりも小さく、マトリクスの強度を測定していることがわかります。

「焼もどしマルテンサイトのマトリクス硬さは、マクロ硬さの1/2程度である」という結果は、マルテンサイトのマクロ強度には粒界の寄与が大きいという事実を示唆しています。また最近、遅れ破壊特性に優れる加工熱処理材では、マクロ硬さは通常熱処理材と同じであっても、マトリクス硬さが高いという新たな知見が得られました。これはミクロ/マクロ強度バランスが材質制御に重要であることを示すもので、ナノインデンテーション技術は全く新しい材料設計指針を生み出す武器となりそうです。

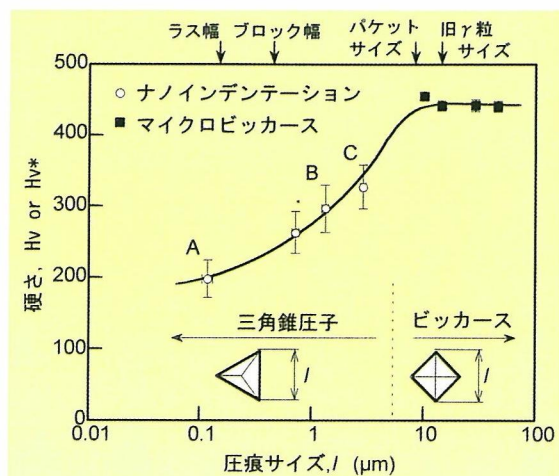


図1 450℃焼戻しSCM440鋼における圧痕サイズと硬さの関係。A, B, Cの圧痕模式図を図2に示す。

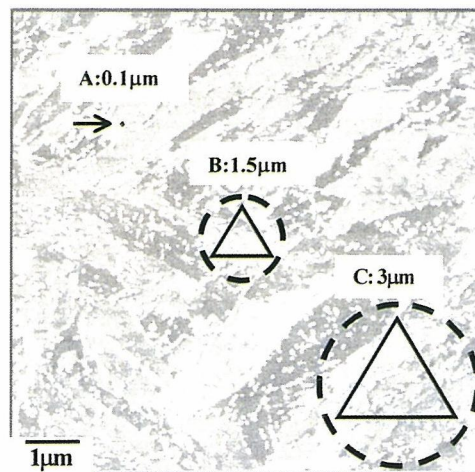


図2 450℃焼戻しSCM440鋼のAFM像。三角錐圧痕の模式図を重ねて示す。

ナノテクノロジーが開く新しい鉄の世界Vol.2

—力学特性をナノスケールで測る—

超微細粒フェライト鋼の強化メカニズムに迫る



評価ステーション
宮原 健介

結晶粒を小さくすることにより、材料に大きな強度を持たせることができます。これを結晶粒微細化強化と呼びますが、平成9年度より始まった超鉄鋼プロジェクトでは、この考え方に従って、実用鋼の1/10以下の約 $1\mu\text{m}$ の結晶粒サイズを持つ800MPa級(ビッカース硬さ換算で約270)のフェライト鋼の開発が進められています[1]。

このような微細な組織を持つ材料の特性を理解するためには、単に材料全体の強度を調べるだけでなく、一つ一つの結晶粒自体の強度を調べるのが重要です。そのための道具がナノインデンテーションです。

ナノインデンテーションでは、通常の硬さ試験と同じように試料に圧子を押し込んで硬さを評価しますが、最も大きな違いは約 $1\mu\text{m}$ 以下の圧痕しか残らないような微弱な力で試験ができることです。そのため、結晶粒や薄膜など小さな領域の強度を調べるのに適しています。我々のグループでは、ナノインデンテーションと原子間力顕微鏡(AFM)を組み合わせた試験機を独自に開発し、硬さ試験と組織観察の両面から材料評価を行っています。簡単に言うと、試料表面を圧子で軽くなぞることによって形状を知ることができ(原子間力顕微鏡)、もう少し強く押し試してみるによって硬さがわかります。(ナ

ノインデンテーション)

図1は、超微細粒フェライト鋼にナノインデンテーション試験を行う前後での原子間力顕微鏡像を示したものです。結晶粒や圧痕の様子が明瞭に示されています。

図2は、このようなナノインデンテーション試験を圧痕の大きさを変えて行い、フェライト鋼の硬さがどのように変化するかを調べたものです。結晶粒が $30\mu\text{m}$ 程度と粗大な通常のフェライト鋼では、圧痕の大きさを変えても硬さはほぼ一定です。これに対して、結晶粒が約 $1\mu\text{m}$ の超微細粒フェライト鋼では、圧痕の大きさが結晶粒より小さくなると硬さが低下しています。この低下した硬さが結晶粒本来の硬さと考えられます。すなわち、結晶粒一つ一つの強度に、結晶粒微細化強化の効果が加わって材料全体の強度が上がっていることがよくわかります。より良い材料を開発するためには、このように材料の特性を評価し、理解することが非常に重要です。

[1] 林、鳥塚、三井、津崎、長井: CAMP-ISIJ,12(1999),385

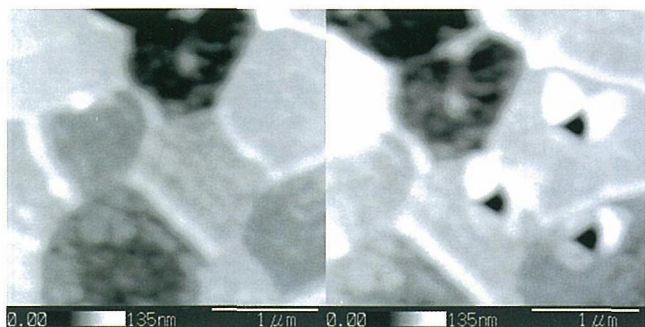


図1 ナノインデンテーション試験前後の原子間力顕微鏡像。多角形状の組織が結晶粒であり、圧痕は黒い三角形形状に観察される。

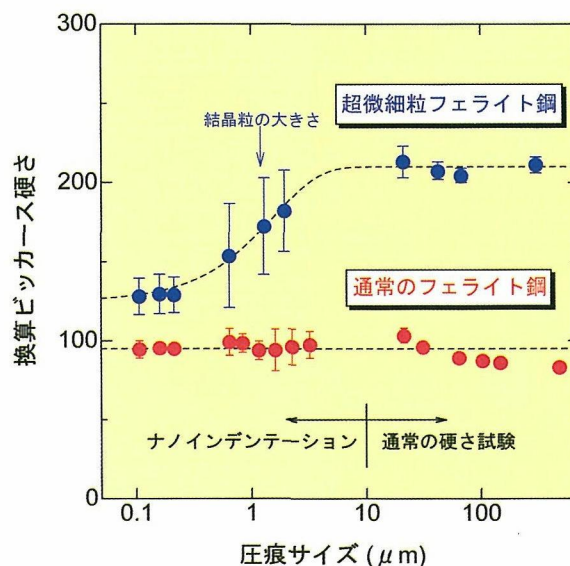
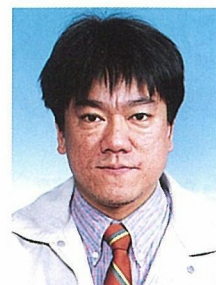


図2 硬さの圧痕サイズ依存性

ナノテクノロジーが開く新しい鉄の世界Vol.2

—力学特性をナノスケールで測る—

疲労破壊の謎に迫る



評価ステーション
蛭川 寿



評価ステーション
松岡 三郎

破壊事故の80%以上が疲労と関係すると言われています。大事故の例では、15年前の日航ジャンボ機墜落、5年前のもんじゅ原子炉ナトリウム漏洩、去年のH-IIロケット打ち上げ失敗が挙げられます。そこで、超鉄鋼プロジェクトでは、疲労に強い高強度マルテンサイト鋼の開発を進めています。

材料が小さな応力を繰り返し受けると、材料中で最も弱い局所領域に損傷が徐々に蓄積され、疲労破壊に至ります。一方、疲労強度はマクロ強度と良い比例関係を示します。高強度鋼の代表であるマルテンサイト鋼においては、疲労限 $=0.5 \times$ 引張強度あるいは疲労限 $=1.6 \times$ ビッカース硬さの関係が良く知られています。(疲労限は疲労破壊する最小の応力です。) このように述べていくと、局所の現象である疲労が何故マクロ強度に支配されるかと言う謎が浮かび上がってきます。そこで、AFMによるナノ組織解析(早川記事を参照)とナノインデンテーション(宮原と大村記事を参照)を用い、この謎に迫るとともに、疲労強度を向上させることに挑戦しています。

図1は、焼き戻しマルテンサイト組織である炭素鋼、低合金鋼、ばね鋼におけるナノ硬さと

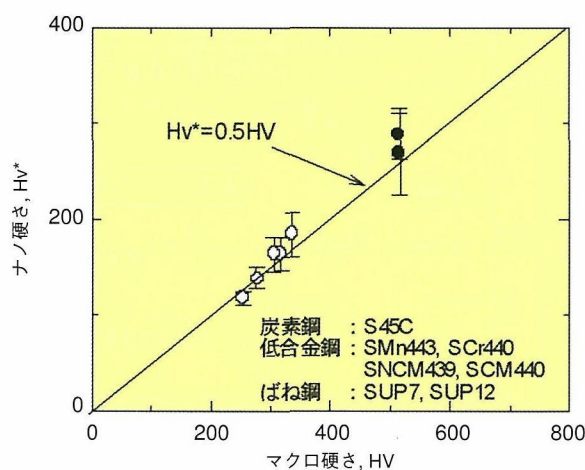


図1 ナノ硬さとマクロ硬さの関係

マクロ硬さの関係を示しています。ナノとマクロ硬さを求めたときの圧痕サイズはそれぞれ約0.1と約20 μm です(大村記事を参照)。ナノ硬さ $=0.5 \times$ マクロ硬さとなり、興味ある結果が得られました。また、ナノ組織解析からは、鋼種に拘わらず、旧オーステナイト粒径は約17 μm 、ブロック幅は約0.7 μm が得られています。

そこで、疲労被害が蓄積される局所領域(ブロックが有力)のサイズが同じであり、疲労被害蓄積の抵抗となるナノ硬さがマクロ硬さの半分であることを考慮しますと、疲労限はマクロ強度に比例する謎が解けてきます。

図2には、疲労限のナノ硬さとマクロ硬さに対する関係を示しています。予測通り、両者ともに良い比例関係を示しています。黒印のばね鋼では、鋼中の異物である介在物から疲労破壊するため、比例関係から外れています。現在、ナノ組織解析とナノインデンテーションの結果を基に、介在物からの疲労破壊も含め、疲労強度が上昇するマルテンサイト鋼の創製指針を確立し、疲労強度が2倍化する成果を得ています¹⁾。

¹⁾ 沢井ら、CAMP-ISIJ, vol.13(2000) p.1178.

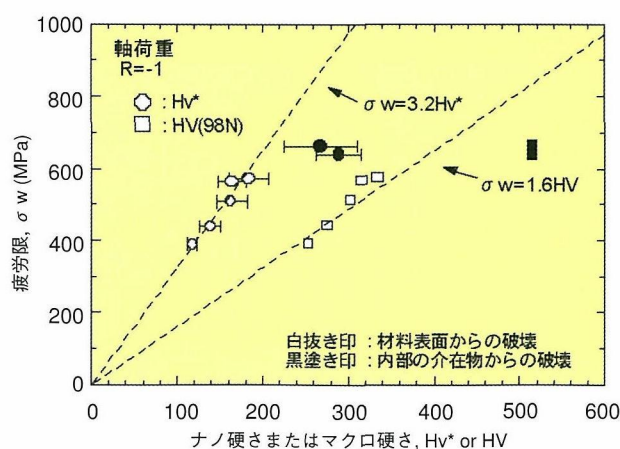


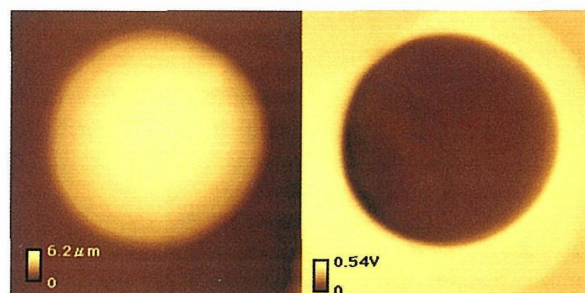
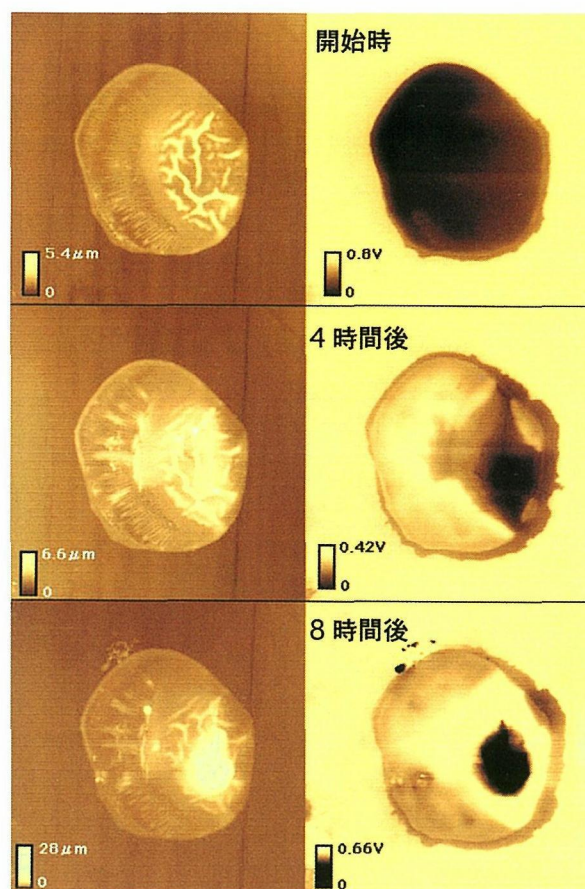
図2 疲労限とナノまたはマクロ硬さの関係

ナノテクノロジーが開く新しい鉄の世界Vol.2

—電気化学特性をナノスケールで測る—

スーパーケルビンフォース顕微鏡による
大気腐食機構の解明構造体化ステーション
升田 博之

大気腐食において表面形状と表面電位の変化を調べることで、どの部分が腐食しているか知ることができます。そのため原子間力顕微鏡 (AFM) の1種であるケルビンフォース顕微鏡 (KFM) を用いてサブミクロンレベルの腐食機構の解析を行ってきました。しかし、中国の故事にある盲人たちが象の体のいろいろな箇所に触って象というものを種々に表現するのと同じように腐食の全体像がつかめないという欠点がありました。この欠点を補うため、ナノメートルレベルから可視レベルまでの非常に広範囲な表面形状および表面電位の測定が可能な装置を(業者に依頼して)開発し、スーパーケルビンフォース顕微鏡 (SKFM) と名付けました。この装置も原子間力顕微鏡の一種ですが、通常のKFMと比較して水平方向の走査範囲が100倍の10nm～1cm、垂直稼働距離が4倍の40 μ mと非常に広いのが特徴です。SKFMでは通常使われるタッピングモードという周期的に探針を試料に接触させる手法と異なり、電圧を探針に付加することにより完全非接触モードで形状像を取ることができるので、他の装置では非常に困難な液滴の形状を取得することが可能です。図1に示すのはその1例で食塩のにがり成分であるMgCl₂液滴をステンレス鋼に付着させた時の形状像と電位分布像です。直径が1mmもある大きな液滴ですがきれいに像がとれていることがわかるとと思います。この顕微鏡を用いて種々の液膜厚さのMgCl₂液滴を純鉄に付着させ、低湿度環境下に保持した時の腐食の進展を調べてみました。図2は初期平均液膜厚さが0.8 μ mの場合で、腐食が一部に局在して、アノード部およびカソード部が形成されて行く様子が判ります。このような腐食の形態観察はこの装置のみ可能で、世界で観察された例はありません。ナノからマクロまでカバーできるSKFMは腐食研究にこれからも威力を発揮し続けると考えられます。

図1 ステンレス鋼に付着したMgCl₂液滴像
(走査範囲：1.6X1.6mm、左：形状像、右：電位分布像)図2 純鉄の大気腐食の経時変化像
(走査範囲：0.8X0.8mm)

ナノテクノロジーが開く新しい鉄の世界Vol.2

—鋼中水素をナノスケールで見る—

銀デコレーション法とAFMによる水素の可視化



評価ステーション

秋山 英二

環境中から水素が金属材料中に侵入すると、脆化や遅れ破壊を引き起こす原因となります。超鉄鋼プロジェクトでは、遅れ破壊に強い高強度マルテンサイト鋼の創製とその評価に取り組んでいますが、金属の表面から侵入した水素が、どのような道筋を辿って金属中に拡散していくのか、また、金属組織や変形組織との対応はどのようなになっているのかを知ることは、遅れ破壊の機構を解明すると同時に、信頼性の高い安全な材料を作り出すために極めて重要です。

水素の直接観察は困難なため、本研究では銀デコレーション法を用いています。これは、金属試料中から表面に出てきた水素によって、溶液中の銀イオンを還元させて析出させ、試料表面を修飾する方法です。銀の析出した場所が、水素の出た場所ということになり、水素の拡散パスを観察することが出来るわけです。

従来、銀デコレーションを施した試料表面は走査電子顕微鏡によって観察されてきましたが、材料の高強度化のために感心の高まっているマルテンサイト組織のような非常に微細な構造と、

水素の拡散パスの対応を検討するには、より高分解能での観察が必要となります。そこで、原子間力顕微鏡（AFM）を用い、銀デコレーション法／AFMによって水素の可視化を行っています。

水素をチャージしたマルテンサイト組織に銀デコレーションを施し、AFM観察した一例を図1に示します。一面に分散した細かい点は、析出した炭化物で、やや大きめで図中白い点が表面を修飾している銀粒子です。図2は、歪みを与え塑性変形させたステンレス304鋼で水素可視化を行った例を示したものです。滑り線に沿って銀粒子が観察されることから、水素と転位との相互作用が示唆されます。また、数十ナノメートルスケールの銀粒子も観察されています。

このように、銀デコレーション法／AFM観察によって、水素分布についての知見が得られ、微細組織における水素の拡散パスについても手がかりが得られると期待できることが分かりました。今後、種々の材料や応力集中部での水素集積の観察に本手法を適用していく予定です。

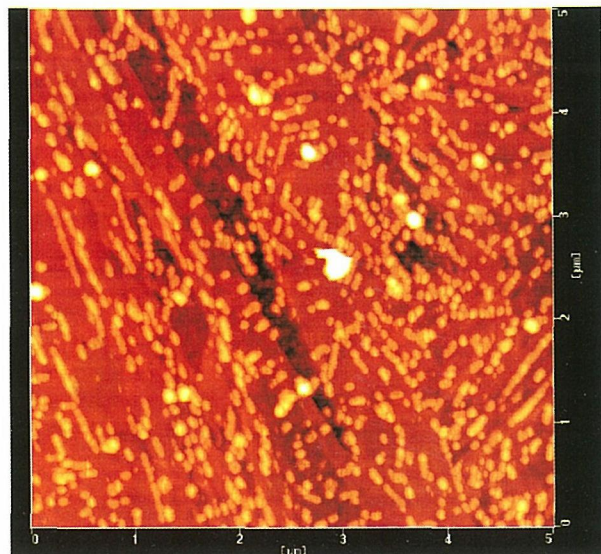


図1 銀デコレーション法／AFM観察による、マルテンサイト組織中の水素の可視化の例。

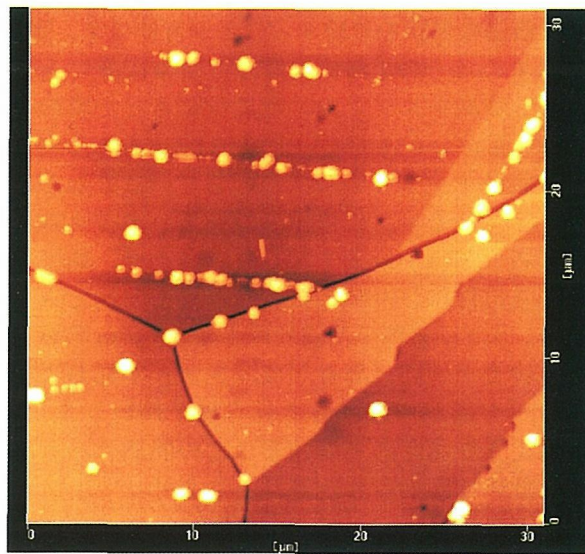


図2 塑性変形させたステンレス304鋼での水素可視化。

受賞 *Congratulations!***超伝導科学技術賞**

社団法人 未踏科学技術協会

和田仁 井上廉 木吉司

「世界最先端の強磁場発生装置群の開発」は、超伝導に関する卓越した業績をあげられその発展に貢献されたのを認められ、上記の賞を受けた。

日本電子顕微鏡学会賞（瀬藤賞）

社団法人 日本電子顕微鏡学会

古屋一夫

「イオン・電子を用いたその場観察・加工法による材料ナノプロセスの研究」は、電子顕微鏡およびその応用に大きな貢献をしたことを認められ、上記の賞を受けた。

日本電子顕微鏡学会賞（奨励賞）

社団法人 日本電子顕微鏡学会

保田英洋

「電顕内その場観察法によるナノブロック固体の構造安定性に関する研究」は、電子顕微鏡学および顕微鏡法研究に対して、上記の賞を受けた。

科学技術庁長官賞（業績表彰）

国務大臣 科学技術庁長官 中曽根弘文

坂本正雄

材料情報の統合化による特性評価技術の開発において材料情報を統合化することにより総合的に特性を評価する手法技術を開発し信頼性評価技術の向上に貢献したその業績を認められ、上記の賞を受けた。

科学技術庁長官賞（業績表彰）

国務大臣 科学技術庁長官 中曽根弘文

竹内孝夫

先進A15型極細多芯超伝導線材の開発に関する研究において拡散反応を制御してV3Si及びNb3Al化合物の線材化と高性能化に貢献したその業績を認められ、上記の賞を受けた。

科学技術庁長官賞（業績表彰）

国務大臣 科学技術庁長官 中曽根弘文

吉原一紘

表面解析法の高精度化に関する研究において解析精度の向上を図ると共に解析方法の国際規格化を推進し当該解析法の産業界への普及に貢献したその業績を認められ、上記の賞を受けた。

科学技術庁長官賞（業績表彰）

国務大臣 科学技術庁長官 中曽根弘文

高橋稔彦

高強度鋼の高性能化に関する研究において遅れ破壊特性向上の指導原理の確立・材料開発ワイヤの超高強度化指針の確立に貢献したその業績を認められ、上記の賞を受けた。

受賞 Congratulations!

木原奨励賞

財団法人 溶接接合工学会

中村照美

溶接接合工学の分野において優れた業績を上げ技術の向上に大きく貢献したことを認められ、上記の賞を受けた。

日本鋼構造協会論文賞

社団法人 日本鋼構造協会

太田昭彦 前田芳夫 鈴木直之

「低変態温度溶接材料による角回溶接継手の疲労強度の2倍化」は、鋼構造およびその複合構造に関する技術の向上に貢献する優秀な業績と認められ、上記の賞を受けた。

発明賞

社団法人 発明協会

海江田義也

「燃焼合成による金属間化合物の製造方法の発明」は、我が国科学技術の向上と産業振興に寄与した功績が顕著と認められ、上記の賞を受けた。

お知らせ

第5回超鉄鋼ワークショップのご案内

第5回超鉄鋼ワークショップを平成13年1月17～18日の両日にわたって、つくば国際会議場で開催いたします。

表紙説明

10月27日～28日に行われた北陸技術交流テクノフェア2000の出版風景（出展場所 福井県 福井産業会館）

■編集後記

安全で快適な未来社会を創るためには、道路・橋・鉄道・港湾・工事・高層ビル等のインフラストラクチャーに新しい材料の知識と技術を取り入れることが必要です。

当研究所の超鉄鋼プロジェクトでは、強度と寿命の両方に優れた鉄鋼材料の開発をめざし、さまざまな観点からの研究を行っています。

今月の記事では、ナノテクノロジーを駆使して材料特性のミクロな機構解明に取り組んでいるグループの活動を取りあげました。

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL. (0298) 59-2045 FAX. (0298) 59-2049
ホームページ <http://www.nrim.go.jp>

通巻 第504号 平成12年 11月発行
編集兼発行人 佐藤真輔
印刷所 前田印刷 株式会社