

N R I M N E W S



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.1”

— 金属組織をナノスケールで観察し、解析する —

- 匠の技を超える鉄の創製をめざして
- 3次元アトムプローブで観る鉄鋼材料のナノ組織
- 焼戻しマルテンサイト鋼の
フェライト・セメンタイト界面構造
- エネルギーロスが材料設計を導く
— 耐熱鋼開発をバックアップするEELS分析 —
- AFM観察から生まれた遅れ破壊特性に
優れる理想組織像



10

2000 OCTOBER

ナノテクノロジーが開く新しい鉄の世界Vol.1

匠の技を超える
鉄の創製をめざして評価ステーション
高橋 稔彦

「ナノテクノロジーが開く新しい鉄の世界」と題する特集を企画しました。「ナノテクノロジーは革新的な鉄鋼材料を創製するテクノロジーである」可能性が見えてきたことを紹介しようというのがこの企画の趣旨です。

私たちは、まず鉄鋼材料の組織や構造をナノスケールで理解するのに適した解析機器・手法を独自に開発してきました。これによって新しい鉄の顔がみえてきました。さらにこれに加えて、ナノスケール領域の力学特性を定量的に解析する技術、腐食などの電気化学反応の進行状況をナノスケールでin situで解析する技術を開発してきました。ナノスケールで見て、測る武器が揃ったことによって、観察技術だけでは「理解」にとどまっていた研究が大きく飛躍し、これがなければ決して生まれなかったであろう「材料創製の新しい考え方」が生まれました。

一例を挙げてみましょう。マルテンサイト組織という天の配剤のような組織があります。自動車部品に多用されていますが、部品の高強度化の動向に合わせて非常に関心が高まっている組織です。マルテンサイト組織の場合も、結晶粒1個の強度とそのサイズが同じであればマクロ強度は同じになるはずでした。しかしそうはならない、粒界の組織(ナノスケールの大きさです)を変化させることによって、マクロ強度を大きく変えることが可能だという、今まで誰も理論的に予測もしなかったし、考えもしなかったことが分かりました。そしてこの知見が、粒界破壊の形態をとる破壊特性を画期的に向上させる材料創製の指針の確立につながりました。粒界すべりに支配されるクリープや超塑性などの特性向上につながる指針もやがて生み出されるでしょう。

これは、「解析研究が創製の研究になった」まれな例です。解釈はしても創製にまではな

かなか行きつけなかったのが現状でした。鉄鋼材料分野において、ナノスケールの解析研究が大きな可能性を秘めていること、ただし、そのためには目的に相応しい手法を開発することが不可欠であることをこの成果は物語っています。

ナノスケール解析によって新しい創製の考え方が生まれるところまでできました。まだ道半ばです。次はいよいよナノスケールの構造・組織を自在に制御する技術、「創製のナノテクノロジー」を開発する段階です。鉄鋼材料の場合には、原子を1個ずつ操作してナノスケール構造を制御するというわけにはいきません。鉄鋼材料に相応しいナノスケール組織・構造の創製技術を開発し、匠の技を超える鉄を実現したいものです。

21世紀において人類が持続的な発展を享受するためには、多くの問題の中でもエネルギー、資源あるいは環境問題を解決することが最大の課題であろうと思います。鉄鋼材料は次世紀においてもインフラ、生産活動、生活手段のすべてを支える基幹材料であります。従って、鉄鋼材料は自身のエネルギー、資源、環境問題の解決のためだけでなく、地球的課題のすべての解決のために大きくその姿を変えることが期待されています。このように考えますと、21世紀の材料研究課題の中でも鉄鋼材料研究の重要性は極めて高く、ナノテクノロジーに寄せる期待は非常に大きいものがあります。

今月号では、「金属組織をナノスケールで観察し、解析する技術」、来月号では、「力学特性をナノスケールで測る技術」と「電気化学的挙動をナノスケールで解析する技術」とによってどんな新しい鉄の世界が開けたかを紹介します。

ナノテクノロジーが開く新しい鉄の世界Vol.1

—金属組織をナノスケールで観察し、解析する—

3次元アトムプローブで観る
鉄鋼材料のナノ組織

物性解析研究部

宝野 和博

高層ビルや長大橋を支える鉄鋼材料の強度や寿命が原子を10個並べた程度のナノスケールの微細組織によって大きく変化するの驚くべきことである。近年自動車のボディパネルとして用いられるIF鋼中の溶質原子濃度はppmオーダーで制御されており、このような元素の匙加減ひとつで成形性や強度が大きく変化する鉄鋼材料は半導体にも劣らないハイクテク材料であるといえる。我々の研究室では過去5年にわたり3次元アトムプローブという金属材料中の合金元素を実空間中に原子レベルの分解能でマッピングできる装置を用いてさまざまな金属材料の微細組織を原子レベルで解析し、組織と特性の関係を研究してきた。昨年度はフロンティア構造材料センタープロジェクトの一貫として、我が国初のエネルギー補償型3次元アトムプローブを整備し、その装置を用いて種々の鉄鋼材料の微細組織解析を行い、鉄鋼材料の力学特性をナノ組織の変化から説明しようとしている。例えば耐熱鋼では数パーセントのMo, V, Taを添加することにより著しくクリープ強度が上昇するが、これらの元素がどのようなメカニズムでクリープ特性に影響を与えているのかは未だに明らかにされていない。クリープ研究は過去数十年にわたりほぼ同じような手法で続けられてきたが、今後も同じようなアプローチを続けていたのでは30年クリープ試験が終わるころになっても、現状からの革新的な進展は望めない。このような長い歴史のある金属材料研究にブレークスルーがもたらされるとすれば、それは原子レベルで現象を理解することにより問題に対処していく以外に選択の余地はないように思われる。

そこで我々は3次元アトムプローブを用いて、種々の鉄鋼材料のナノ組織を原子レベル

で解析し、それにより微量合金元素の役割や力学特性発現のメカニズムを解明しようとしている。昨年度のエネルギー補償型3次元アトムプローブの整備により、従来の3次元アトムプローブでは不可能であった質量電荷比の近い元素、たとえばFeとMn, CuとNbなどの元素を完全に分離できるようになったし、マススペクトラムのS/N比が著しく向上したために微量元素の原子レベルでの固溶・クラスター状態も観察できるようになってきた。図1はオーステナイト域から0.4 m/sの冷却速度で連続冷却されたFe-2Mn-2Cu-0.3Si極低碳素ベイナイト鋼中のCu原子の3次元マッピングである。このように連続冷却中にCu原子は電子顕微鏡では観察できない50個原子程度のクラスターを高密度に形成して、これがこの鋼に非調質で強度を与える結果になっていることがわかる。このように鉄鋼材料は原子レベルのクラスターの形成によっても材質を大きく変化させるので、ナノスケールで組織を解析する技術の応用は極めて有効である。本研究課題に関する詳細は

<http://www.nrim.go.jp/open/usr/hono/apfim/>で公表されている。

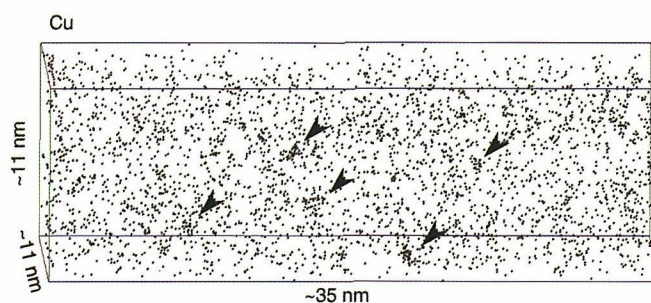


図1 0.4 m/sで連続冷却されたFe-2Mn-2Cu-0.3Siベイナイト鋼中のCu原子の分布

ナノテクノロジーが開く新しい鉄の世界Vol.1

—金属組織をナノスケールで観察し、解析する—

焼戻しマルテンサイト鋼の
フェライト・セメンタイト界面構造

材料創製ステーション

原 徹

高強度鋼として用いられる焼戻しマルテンサイトの組織は、母相フェライト中に焼戻しによって析出したナノスケールの炭化物が多数分散しています(図1)。高強度鋼における遅れ破壊や疲労などの機械的特性を向上させるためには、これらの炭化物析出に関する詳細な知見を得る必要があります。我々の研究グループでは、透過型電子顕微鏡(TEM)、原子間力顕微鏡(AFM)やナノインデンテーション等のナノ領域の種々の解析手法を駆使して高強度鋼の組織や炭化物の析出に関する知見と特性との関連を明らかにするための検討を行っています。

透過型電子顕微鏡を用いた高強度鋼の観察はこれまでも数多く行われていますが、「炭化物は高強度鋼の複雑な組織の中でどこにどのように分散しているか」、「母相とどのような結晶方位関係を持って析出するか」、「母相との界面はどういう構造を持っているか」、という基本的な事柄についても分かっていない点が多々あります。これらのことを明らかにするには、高分解能電子顕微鏡による格子像観察が不可欠ですが、観察が困難なことからこれまで焼戻しマルテンサイトの高分解能電子顕微鏡観察は行われていませんでした。

今回の実験において、フェライトとセメンタイトの結晶方位関係を考慮して観察方位を決定すること、試料作製条件を工夫することなどを行った結果、焼戻しマルテンサイトにおけるセメンタイト-フェライト界面の格子像観察に初めて成功しました(図2)。この観察によって、これまで推測の域を出なかった焼戻しマルテンサイト中のセメンタイト-フェライトの界面構造を明らかにできる可能性が開けました。また、界面構造だけでなく、同時に、セメンタイト中の特定の結晶面でのずれの観

察、結晶方位関係の決定などの結晶学的な解析を行いました。結晶方位関係については二種類のものが狭い範囲内に混在し、界面の方位と一対一の対応関係にあることを明らかにしました。これらの観察とあわせて幾何学的理論による検討も行っており、析出の結晶方位関係とセメンタイト-フェライト界面構造の解析も進めています。

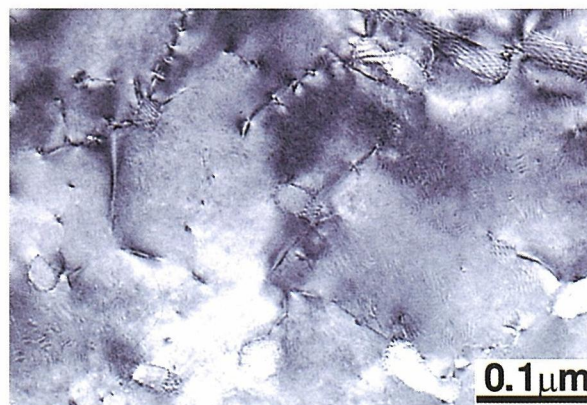


図1 焼戻しマルテンサイト中の炭化物の分布

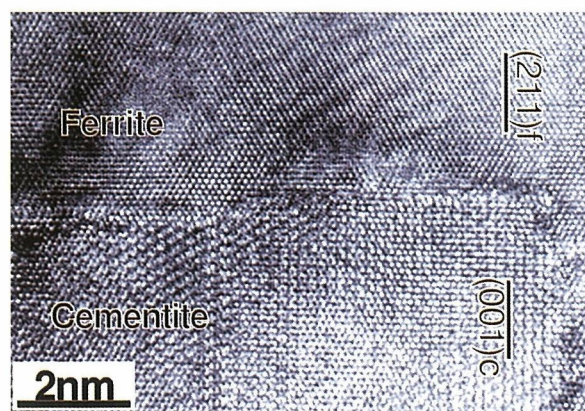


図2 フェライト-セメンタイトの界面の格子像

ナノテクノロジーが開く新しい鉄の世界Vol.1

—金属組織をナノスケールで観察し、解析する—

エネルギーロスが材料設計を導く

—耐熱鋼開発をバックアップするEELS分析—



材料創製ステーション
山田 克美

はじめに

650℃、350気圧という厳しい蒸気条件下で長時間使用可能な耐熱鋼の開発は、石炭火力発電プラントでの燃料の消費量や、CO₂排出量低減といった環境問題に直結しており、実用化に繋がる成果が期待されています。一方、耐熱鋼研究は高温クリープ変形の加速を抑制する材料開発が主題ですから、信頼性の高い長時間データと明確な材料設計指針を与える組織評価が必須です。

電子エネルギー損失分光分析

表題のエネルギーロスはElectron Energy Loss Spectroscopy (EELS)を指しています。1980年代後半より急激に進展を見せている分析手法の一つで、既に炭素繊維、セラミックス、半導体等の分野で大きな成果を挙げています。炭素、窒素、酸素等の軽元素分析の感度が高く、得られる分光スペクトルのエネルギー分解能が良好なため、物質の電子状態の研究にも利用されています。透過型電子顕微鏡(TEM)に付随させることで、ナノメートル領域からの情報取得が可能です。

MXの効果とEELS分析例

既に稼動し始めた超々臨界圧火力発電プラントで使用されている耐熱鋼は、多様な強化機構を複合的に利用していますが、その一つ

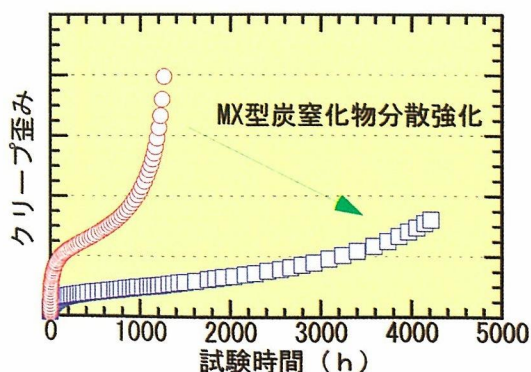


図1 クリープ歪み—時間曲線に及ぼすMX分散強化の効果

にMX型炭窒化物の微細分散強化があります。その効果は古くから知られているものの、多元系実用鋼中の析出挙動の詳細は推定の域を出ていません。図1はMXによるクリープ変形抵抗の劇的な改善効果を示すクリープ曲線の例です。体積分率の小さなMXの効果は、鋼組成やプロセス条件によって大きく変動することが予想され、その適切な制御が良好なクリープ特性を得る鍵となっています。図2は、30-50nm程度の大きさのMX型炭窒化物からのEELSスペクトルです。実際の分析対象領域は電子ビームを絞ることで5nm以下となっています。上はNbC系で僅かに窒素を固溶していますが、下はVN系でほとんど炭素を含んでおらず、Vに対してNbとCrが置換固溶していることが分かります。このようにEELS分析は、総称してMX型炭窒化物と呼ばれているナノサイズの粒子を組成別に分類することを可能にしています。今後、これら微細析出物の形態・分散状況の時系列的変化を見極め、理想的な析出制御に向けた材料創製に踏み込んでいきたいと考えています。

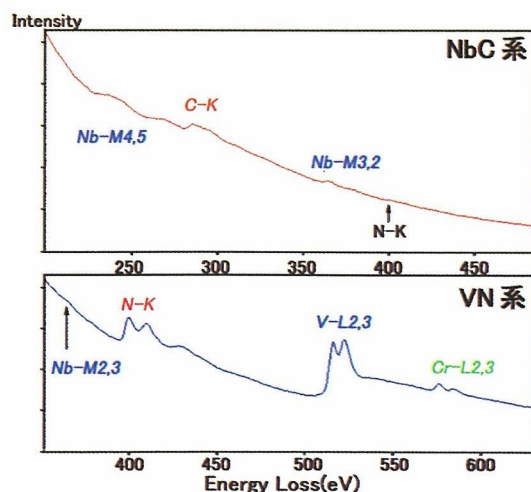


図2 異なるタイプのMX型炭窒化物から得られるEELSスペクトルの例

ナノテクノロジーが開く新しい鉄の世界Vol.1

—金属組織をナノスケールで観察し、解析する—

AFM観察から生まれた遅れ破壊特性に優れる理想組織像



評価ステーション

早川 正夫

遅れ破壊とは、環境から侵入した水素によって鋼が一定期間経過した後に脆性的に破壊する現象です。鋼は高強度化すればするほど、わずかな水素量でも遅れ破壊し易くなります。

超鉄鋼プロジェクトでは、高強度化しても遅れ破壊しない新しい高強度マルテンサイト鋼の創製を、加工熱処理を用いて試みました。その結果、同じ化学成分、同じ強度でも加工熱処理材では加工を施さない通常の熱処理材より6倍もの水素量を許容できるようになり、遅れ破壊特性が大きく向上しました。

どうして加工熱処理だけで遅れ破壊特性が大きく向上したのでしょうか。それを知るためには、マルテンサイト組織の実体を明らかにしなければなりません。そこで、原子間力顕微鏡AFMをマルテンサイト組織の観察に用いました。この観察法のポイントは、試料表面に適切な表面凹凸を導入することです。適切な条件で電解研磨を施すことによって、表面高低差を最大でも50nm以下としました。その高低差は、光学顕微鏡観察で用いられる化学腐食面の高低差より一桁以上小さくなっ

ています。

図1に加工を施さない通常の熱処理材のAFM像を示します。白い斑点状のものが析出した炭化物です。マルテンサイトの有効結晶粒ブロックは白黒のコントラストで表される一様な色で覆われた領域に相当します。ブロックの映像化に初めて成功したために、ブロック幅の分布が容易に測定でき、その平均値が $0.6\mu\text{m}$ であることがわかりました。

それと比較して、図2には遅れ破壊特性に優れる加工熱処理材のAFM像を示します。炭化物は全体に一様に分布することがわかります。また、ブロック幅の平均値は $0.3\mu\text{m}$ となり、通常熱処理材の半分になることがわかりました。すなわち、遅れ破壊特性向上の鍵は、組織の微細・均一化であることをこれら二つのAFM組織像は明瞭に物語っています。

現在では、これらの知見をもとに、より遅れ破壊特性に優れた高強度鋼を創製すると共に、結晶粒や炭化物のサイズ・数を定量的に評価できる方法の開発に取り組んでいます。

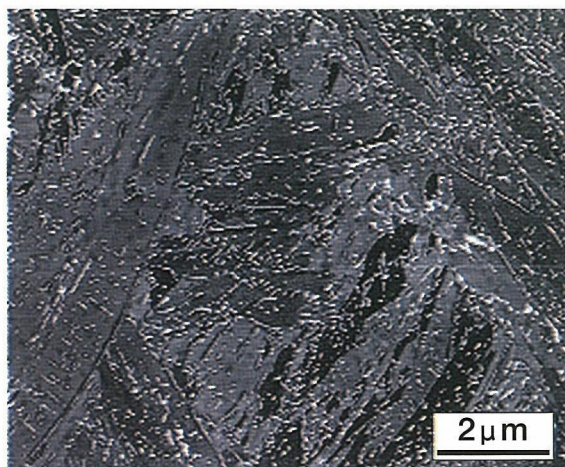


図1 通常の熱処理材のAFM像

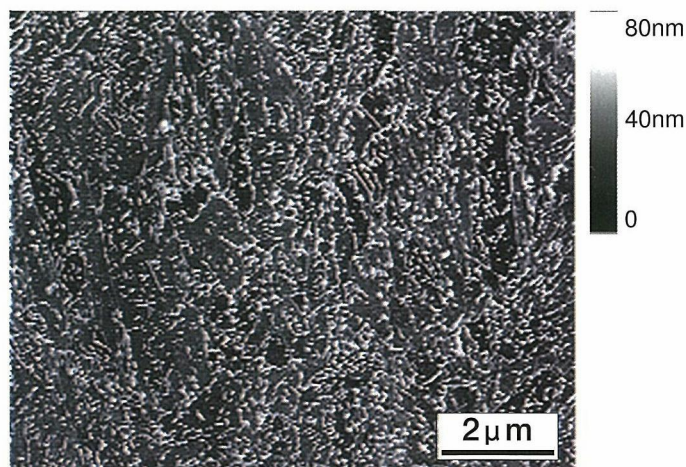


図2 遅れ破壊に優れる加工熱処理材のAFM像

特許速報

●登録（国内特許）

発明の名称：骨適合性チタン材料

登録日：平成12年1月14日

登録番号：特許第3020156号

発明者氏名：塙隆夫、浅見勝彦

概要：本発明により、骨伝導性に優れた表面をチタンまたはチタン合金表面に形成でき、機械的性質に優れている金属表面に骨形成能と言う一種の生体機能を付与出来る事により、生体用金属材料の使用範囲を大きく広げる事が出来る。

発明の名称：電子顕微鏡システム

登録日：平成12年1月14日

登録番号：特許第3020157号

発明者氏名：木本高義

概要：本発明により、低温および高温環境下でも高分解能で試料の観察を行う事が出来る、新しい電子顕微鏡装置が提供される事が期待される。

発明の名称：ステンレス鋼の脱リン精製方法

登録日：平成12年1月21日

登録番号：特許第3023774号

発明者氏名：福澤章、櫻谷和之、渡邊敏昭、岩崎智

概要：本発明は、コールドクルーシブル型浮揚熔解装置を使用し、フラックス中のカルシウム濃度の制限なしに操業する事が出来る。このため、カルシウムフッ化カルシウム系溶融フラックス中のカルシウム濃度の高いものを使用する事により、脱リンのステンレス鋼の製造が可能になる。

発明の名称：耐食性に優れたステンレス鋼の製造方法

登録日：平成12年1月21日

登録番号：特許第3023786号

発明者氏名：櫻谷和之、渡邊敏昭、岩崎智、小林能直、ほか3名

概要：本発明は、海水などの腐食性環境に利用される材料には特に有用である耐食性に優れたステンレス鋼の製造方法に関するものであり、本発明により、耐食性に優れたステンレス鋼を効率的に製造することを可能とする。

特 許 速 報

●登録（国内特許）

発 明 の 名 称 : 酸化物超電導薄膜の製造方法

登 録 日 : 平成12年3月3日

登 録 番 号 : 特許第3038758号

発 明 者 氏 名 : 中村恵吉、小川恵一、貝瀬正次、大貫光明、佐藤淳一
(日立電線株式会社との共有特許権)

概 要 : 本発明の方法により、成膜後、引き続き特定の酸素分圧力と温度で処理して冷却する事により、成膜、熱処理の2段階の処理を1工程行う事ができ、耐蝕性(耐環境性)に優れた酸化物超電導薄膜を容易に形成する事が出来る利点がある。

発 明 の 名 称 : X線撮像分析方法および装置

登 録 日 : 平成12年3月31日

登 録 番 号 : 特許第3049313号

発 明 者 氏 名 : 桜井健次、江場宏美

概 要 : 本発明により、物質の表面や薄膜の表面・界面に存在する様々な元素の位置的な分布を高精度、かつ短時間で撮像して分析することが出来る新しいX線撮像分析方法および装置が提供されるとともに、分析技術の著しい高度化が達成される。その結果、製造プロセスの改善を促進し、様々な産業において高品位の工業製品の生産の実現を図る事が出来る。

発 明 の 名 称 : 酸化物超伝導複合材の製造方法

登 録 日 : 平成12年3月31日

登 録 番 号 : 特許第3049314号

発 明 者 氏 名 : 北口仁、熊倉浩明、戸叶一正

概 要 : 本発明では、比較的長時間の等温的熱処理を実施する事から、従来法の最大の問題であった温度不均一に起因する問題を克服する事が出来る。これにより製造時の歩留まりを向上させるとともに、製品のさらなる大型化が可能になる。

表紙説明

9月26日から28日に行われた国際新技術フェア2000の出展風景
(来場者数3日間で約34,000人)

■編集後記

鉄鋼材料は、あらゆる材料の中で最も長い研究の歴史を持つ材料の1つです。したがってその特性の向上を計ることは容易なことではありません。しかし、この鉄鋼材料にナノテクノロジーを適用することによって新しい鉄の世界が開かれようとしています。そこで今月号と来月号の2号続けてそのような研究の一端を紹介できればと思います。

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503号 平成12年 10月発行
編集兼発行人 佐藤真輔
印刷所 前田印刷 株式会社