

身近な金属の
マイクロ組織を読む
第●回
69

マイクロ組織を読む 「金属材料のナノ解析技術」

●マイクロ組織の成り立ち

金属材料に要求される特性は、強度などの力学特性、電気抵抗や熱伝導性などの物理的特性、耐腐食性や触媒機能性などの化学的特性など非常に多岐に渡りますが、これらは金属材料のマイクロ組織と密接に関連しています。

金属は通常原子が規則正しく配列した結晶の状態にありますが、実際の金属材料にはその配列が局所的に乱れた「欠陥」が含まれ、マイクロ組織を構成しています。図1は金属材料のマイクロ組織の構成要素を示す模式図です。金属中の欠陥には、格子欠陥(構成する元素に関係なく、原子配列が幾何学的に乱れた状態)と、化学的欠陥(原子配列ではなく構成元素の種類が周りと異なる状態)があります。化学的欠陥の代表例は、金属中に含まれる不純物や意図的に添加した異種原子(溶質原子)です。格子欠陥は、その次元によって点欠陥、線欠陥、面欠陥に分類され、点欠陥には、格子点に原子が存在しない原子空孔と、母相と同じ構成原子が結晶格子の間隙に存在する格子間原子の2種類があります。原子空孔は、高温での原子の移動(拡散)を直接担う重要な欠

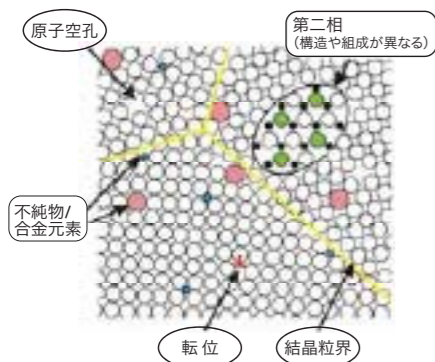


図1 金属のマイクロ組織の構成要素

陥です。線欠陥は転位と呼ばれ、外力がかかると結晶中を運動し結晶の変形を担います。点欠陥と線欠陥は1つの結晶(単結晶)の中に存在するものですが、実用金属材料は通常は単結晶ではなく、結晶方位が種々異なった小さな結晶の集合体(多結晶)です。異なる方位を持つ2つの結晶間には物理的な境界(結晶粒界)が存在します。図2の写真は実用Fe-17Crステンレス鋼鍛造材の断面組織ですが、表面を研磨し腐食することで結晶粒毎に異なるコントラストが現出しています。金属材料では結晶粒径は大体数十nmから図2のような数mm程度までの幅広いものが用いられます。マイクロ組織中には結晶構造や化学組成が周りと異なる結晶(第二相)が混在する場合もあり、種類の異なる結晶の間に境界(異相界面)が形成されます。このような結晶粒界や異相界面が材料中の面欠陥です。このように、結晶中に存在する種々の欠陥や不均一性によってマイクロ組織が形成されるわけです。



図2 Fe-17Crステンレス鋼の凝固組織

●マイクロ組織の解析手法

金属のマイクロ組織の解析には種々の顕微鏡法が用いられますが、その手法は対象とする組織のサイズにより異なります(図3)。光学顕微鏡では、通常可視光の反射を用いて組織に対応した表面の凹凸を観察しますが、可視光の波長は $1\mu\text{m}$ (10^{-6}m)弱ですので、これより細かい組織因子の観察は不可能で最大倍率は2000~3000倍程度ですが、波長が0.2~0.3

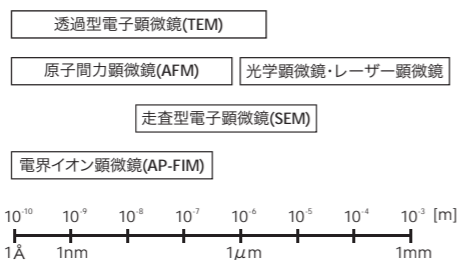


図3 ミクロ組織の観察手法

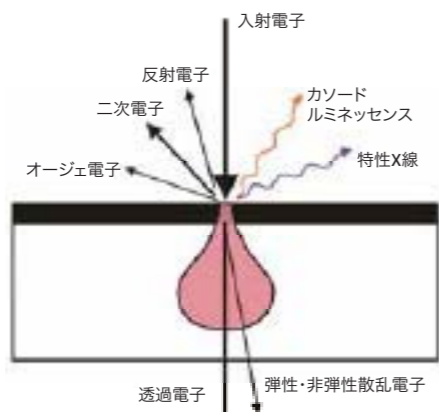


図4 試料と入射電子との相互作用

表1 電子線を用いた分析法と得られる情報¹⁾

分析法	得られる情報
電子線エネルギー損失分光法(EELS)	電子状態、組成、試料厚さ
エネルギー分散型X線分光法(EDX)	電子状態、不純物原子位置、試料厚さ
高分解能電子顕微鏡法(HREM)	原子配列、格子欠陥、表面形態
電子回折法(ED)	結晶構造、結晶方位、試料厚さ
ローレンツ顕微鏡法	磁区構造
電子線ホログラフィー	磁区構造、試料厚さ
2次電子像(SEM)	表面形態
Zコントラスト法または高角度暗視野散乱STEM法(HAADF)	組成、原子配列

μm である紫外レーザー光を用いたレーザー顕微鏡ではより高倍率の観察が可能です。

光より遙かに短波長の電子線を観察に用いる電子顕微鏡では、 1\AA (10^{-10}m)~数 μm 程度の幅広いサイズの組織因子を観察します。通常フィラメントを加熱して熱電子を取り出し、高電圧(数kV~数百kV)で加速し、電磁レンズで方向を変え収束・発散させて試料に照射します。フィールドエミッション型エミッターから発生するエネルギーが揃った電子を用いると、電子線をより絞れ、ナノメートルサイズの領域が解析できます。図4に試料に電子線を照射した場合の励起現象を示します。入射電子は試料表面で反射すると共に試料内部でも散乱します。薄膜試料では透過する電子もあります。電子顕微鏡には、表面で発生する電子を用いる走査型電子顕微鏡(SEM)、大きな加速電圧を印加して透過電子を用いる透過型電子顕微鏡(TEM)があります。SEM観察は数十 μm ~数十nm、TEMは数 μm ~原子レベルまでの組織を対象とします。TEMは転位や粒界など格子欠陥の直接観察を行うのに最適で、高分解能電子顕微鏡(HREM)では原子配列に対応したポテンシャル場を反映した組織像が得られ、原子構造の解明が可能です。

表1に電子線を用いた分析から得られる情報¹⁾をまとめます。入射電子は結晶構造を反映して散乱、回折を起こします。原子の内殻電子が励起され飛び出した空殻を外殻電子が埋めることで発生する原子の種類に特有のエネルギーを持つ特性X線の分光(エネルギー分散型X線分光法(EDX))や、入射電子が内殻電子を励起させて起こる電子線エネルギー損失分光(EELS)を用いると、照射領域の組成情報がわかります。

表面のマイクロ組織の観察で最も解像度が高いものは走査型プローブ顕微鏡です。シャープに尖った先端を持つ探針を試料表面に近づけたり接触させたりした後、なぞるように動かして表面を観察する顕微鏡で、表面と探針の間に生じる微小なトンネル電流を利用する走査型トンネル顕微鏡(STM)、原子間力を利用する原子間力顕微鏡(AFM)などがあり、表面の原子構造や組成、電的・磁的特性を高分解能で測定できます。

●シリーズ● 材料の素顔に迫る

東北大学金属材料研究所

副所長・教授 Ph.D 古原 忠

●ナノ領域のマイクロ組織解析

(1)ナノ領域の結晶構造および方位測定

ナノ領域の解析における主な目的はナノ領域の構造と化学組成の解明です。金属材料の強度を上げる手段として、金属に圧延や引抜加工による細線化などの塑性加工を施して転位密度を大きくする加工硬化があります。塑性加工後およそ融点(K)/2より高温に加熱すると、転位をほとんど含まない新しい結晶粒が生まれることで微細組織が得られ、粗大粒より強度が上昇します。結晶粒微細化による強化では、材料強度は結晶粒径の(-1/2乗)に比例して高くなります(ホールペッチの関係)。実用の鉄鋼材料は通常数~数十 μm の結晶粒径を持ちますが、近年の国家プロジェクトでは今までの数倍の強度を持つ $1\mu\text{m}$ 以下の超微細組織を持つ鉄鋼材料が実現可能なプロセスで創り出せるメドが付いています。一方、粒界は原子間結合が多く切れており、場合によっては破壊の起点として働きます。微細組織を持つ金属やセラミクス材料を高温で低い変形速度で引張変形すると、低荷重で長さが数倍から数十倍にまでなるような超塑性現象が起こりますが、この現象には粒界で結晶が相対的にずれる「粒界すべり」が深く関与しています。

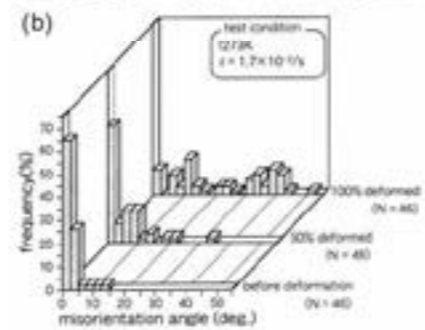
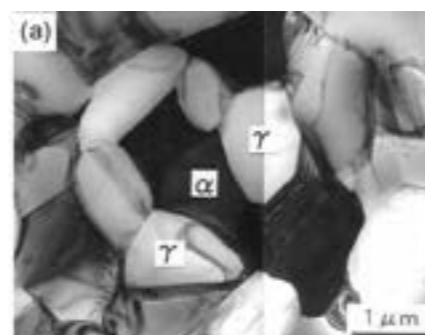


図5 (a)二相ステンレス合金のbcc(α)+fcc(γ)微細二相組織のTEM写真、(b) α 母相のKikuchi回折測定で求めた高温変形時の粒界方位差の変化³⁾、(c)二相ステンレス鋼の超塑性変形。

超塑性はステンレス鋼や高炭素鋼、チタン合金といった難加工材のニアネット成形に利用されています。粒界方位差の大きな超微細組織は、常温強度が高くまた高温での超塑性加工により適しています。従ってマイクロ組織中の結晶粒径と粒界方位差の分布を知ることが材料設計上大変重要です。ナノ領域の結晶方位解析は、SEMでの電子線後方散乱回折(EBSD)²⁾またはTEMでのKikuchi回折を用いてできます。図5(a)にbccとfcc構造の2種類の微細結晶の混合組織を持つ二相ステンレス鋼のマイクロ組織のTEM写真を示します。加工と熱処理の組み合わせで粒径 $1\mu\text{m}$ 程度の微細二相組織が形成されています。(b)はKikuchi回折を用いて引張変形時の粒界方位差の変化を測定した結果です。変形により粒界方位差が次第に増加しており、その結果(c)に示す大きな超塑性伸びが得られる組織が形成されています。微細粒化が進むと低温・高速変形でも超塑性変形が可能になるので、ナノ領域の結晶構造および方位測定は超塑性材料を開発する上で大きな役割を果たします。

(2)ナノ領域の組成解析

ナノ領域での化学組成分析も極めて重要な組織解析です。例えば、「錆びない鉄」としてよく知られているステンレス鋼はCrを重量で13%以上含む鉄合金ですが、材料の耐食性を支えるのは表面に安定に形成される不動態皮膜と呼ばれるCrの酸化膜です。10nm程度の極薄で緻密な皮膜が形成されて内側の金属が酸素と反応せず腐食が進行しません。安心・安全・長寿命な高耐食性材料の開発には、不

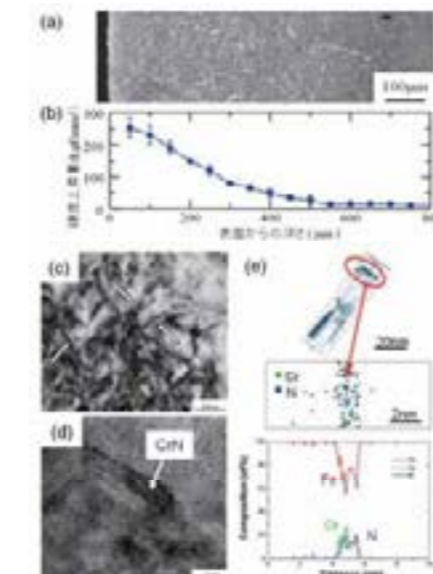


図6 Fe-0.6C-1Crマルテンサイト鋼の内部酸化組織⁴⁾(a)酸化材の試料断面の光学顕微鏡写真および(b)硬度上昇量の試料深さ方向の変化、(c)酸化領域で析出したCr酸化物(矢印)の通常TEM写真および(d)HREM写真、(e)3次元アトムプローブによる酸化物の組成分析。

動態皮膜の性質改善は重要で、表面でのナノ領域の組成解析が大きな役割を果たします。

自動車や建設機械に使われる動力伝達装置では歯車、ベアリング等の高い接触疲労強度が要求されており、歯車等の面圧強度を高めるため炭化や窒化による表面硬化処理が用いられます。図6は鉄合金のプラズマ窒化による表面硬化組織の解析例です。(a)、(b)で窒化処理により表面の硬度が大きく上昇していますが、この硬化は(c)に見られる数nmのサイズの合金酸化物の微細均一な生成が原因です。(d)は窒化物のHREM像、(e)は3次元アトムプローブ(3DAP)による窒化物の組成解析結果です。3DAPは、金属の針状試料にパルス電圧の印加やレーザー照射を行い、表面原子を少しずつ蒸発させ、その質量分析から元素の位置と種類の分布情報を得るものです。図6ではこの窒化物が岩塩型構造を持ちCrを多く含むことがわかります⁵⁾。このように、ナノ解析は表面改質材料の設計にも大きく寄与します。

●今後のナノ組織解析への期待

金属材料では材料科学での最先端の知識・技術を用いた挑戦的な研究が今なお行われています。現在、通常の塑性加工を凌駕する大歪みを与えられる超強加工プロセスが、超微細粒創製的手段として注目されています⁶⁾。実用事例では、タイヤ用スチールコードの高強度化のための冷間強伸線加工や、機械部品の靱性改善のためのショットピーニングがあります。超強加工中には組織のナノ結晶化や第二相の溶解、合金元素の強制固溶など今までにない現象が起こることがナノ解析で明らかになりつつあります。

電子・原子レベルまで掘り下げた局所領域のマイクロ組織解析技術の画期的な進歩は、新しい金属材料の可能性を大きく広げてくれます。数ppm程度の微量元素の局在状態の解明は、低環境負荷社会に適したありふれた元素(ユビキタス元素)を用いた材料で、希少元素を多量に用いた従来の高級材より優れた性質を達成するために必要です。また、今後はマイクロ組織形態の3次元化、その場観察による時間変化も含めたより多次元の組織情報の収集を系統的に行うことで、マイクロ組織と特性の制御技術の大きな進展が期待されます。

参考文献
1)進藤大輔、及川哲夫:材料評価のための分析電子顕微鏡法、共立出版、(1999)
2)鈴木清一:まてりあ、40(2000)、612-616
3)T. Furuhashi and T. Maki: Journal of Materials Science, 40(2005)、919-926
4)Y. Tomio, S. Kitsuya, G. Miyamoto, T. Furuhashi: Journal of The Japan Society for Heat Treatment, 49(2009)、Special Issue, pp.161-164
5)G. Miyamoto, A. Yonemoto, Y. Tanaka, T. Furuhashi and T. Maki: ISIJ International, 47(2007)、1491-1496
6)辻伸泰:鉄と鋼、94(2009)、582-589