

鉄鋼材料の動的組織観察技術

Development of In-situ Microstructure Observation Technique in Steels

杉 山 昌 章^{*(1)}
Masaaki SUGIYAMA

重 里 元 一^{*(2)}
Genichi SHIGESATO

抄 録

鉄鋼材料の相変態や結晶粒成長挙動、さらには析出挙動など、高温での動的組織変化を直接観察する価値は高く、走査電子顕微鏡や透過電子顕微鏡を用いて、これまでも動的観察技術の検討が行われてきた。その際の大きな課題は表面効果であり、表面拡散や薄膜効果によりバルク現象を再現できないという問題があった。この技術課題を、集束イオンビーム加工技術を高温で適用することにより克服した。即ち、目的とする組織を試料内部から高温でイオンビーム加工により抽出することで、表面拡散効果による悪影響を取り除き、組織変化を動的にその場観察する技術を確立した。その結果、非金属介在物を利用した粒内フェライト変態の起きる様子が直接その場観察できるようになり、Mn欠乏領域の存在が粒内フェライト変態に大きく寄与することを示唆する結果を得た。

Abstract

In-situ observation of microstructure change at high temperature is valuable technique to investigate the phase transformation, grain growth, and precipitation phenomenon in steels. Although scanning and transmission electron microscopes are utilized for the in-situ observation, these techniques have some serious problems represented by a surface diffusion effect and a thin foil effect. A new technology based on the focused ion beam system has been developed to overcome these subjects. A bulk microstructure required was newly obtained at high temperature by the FIB fabrication, and the microstructure changes with annealing were observed, in which a considerable surface artificial effect seems to be decreased. Using this technique, the intra-granular ferrite transformation process has been investigated, resulting in a strong proof supporting the Mn depletion effect model for the transformation.

1. 緒 言

鉄鋼材料の組織制御は、再結晶や相変態、また析出等、さまざまな冶金現象を利用して行われるが、それらが起きるのはほとんどが高温現象である。そこで相変態の起点はどこで起きているのか、また粒界移動の妨げになっているものは何であるか等、高温でのダイナミックな材料組織変化を直接観察することができれば、従来モデルの妥当性の検証のみならず、新しい現象支配因子を見出す可能性が高まると考えられている。

ところで、従来高温での動的組織観察は、走査電子顕微鏡に高温ステージを装着して行なうか、或いは、透過電子顕微鏡で高温ステージを用いて観察を行なう方法が主流であった^{1,2)}。しかしながら、前者においては、試料サイズが大きくなるためにあまり高温まで加熱できないことや、試料表面で発生する様々な表面効果を取り除くことが困難であり、また後者においては、透過電子顕微鏡試料

であるが故に、その試料厚みは0.2 μm程度と極薄のものであり、現象そのものが薄膜現象になってしまうという欠点を有していた。これらの観点から、高温での動的組織観察における著しい技術革新はこれまで行なわれてこなかったのが実状である。

これに対し我々は、近年急速に普及しつつある集束イオンビーム加工技術(Focused Ion Beam: 以下FIBと略す³⁾)に着目し、透過電子顕微鏡で使われる高温ステージと同技術との組合せの結果、従来の表面効果を見極め、かつある程度は避け得ることができるを見出し、新しい高温動的組織観察技術の目処をつけることができた。そしてその応用例として、粒界が析出物でピンニングされることとその場観察例、並びに、溶接部等の組織微細化技術の一つとして活用されている、粒内フェライト変態活用技術において、実際に析出物からフェライトが変態することを直接観察した。さらに後者においては、条件比較から、析出物周囲のMn濃度変化が重要な変態機構因子として関わっていることを示すデータが得られたので報告する。

^{*(1)} 先端技術研究所 解析科学研究所 主幹研究員
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL:(0439)80-2238

^{*(2)} 先端技術研究所 解析科学研究所 主任研究員

2. FIB技術を活用した動的その場観察技術の確立

FIB技術については本誌別報で報告しているため、ここでは、特殊加熱ステージの概観について説明する。鉄鋼材料を1400℃以上の高温まで加熱するために、試料形状は1mm×3mm×0.1mmの薄板形状とし、2枚のセラミックヒータに直接挟み込むように試料を装着した。螺旋状ヒーターの中央部にある直径約1mmの穴の内側が観察・加工可能領域であり、通電加熱方式により加熱し、熱電対はヒーター近傍部分に取り付けた。試料ステージの先端部分を写真1に示す。またその試料挿入位置での模式図を図1に示す。この加熱ステージは、FIB装置と一部の透過電子顕微鏡装置の両者において互換性があり、FIB装置内でその場観察した後に、その観察部をFIB技術で薄片化加工すれば、透過電子顕微鏡での微細構造組織解析が可能である。

加熱ステージの温度特性を求めるために、ヒーター電流を0.2～0.6Aまで変化させて、各電流値でのヒーター温度を放射温度計で測定した。ヒーター温度測定はヒーター間に試料を挿入した状態および試料無しの状態それぞれ測定した。また、ヒーター温度と試料温度の関係を求めるため、熱膨張測定試験より炭素鋼の変態開始温度と終了温度をあらかじめ測定しておき、この試料を加熱ステージで加熱してフェライト-オーステナイト逆変態の様子を走査イオン顕微鏡観察し、変態開始・終了時のヒーター電流値を測定した。

図2に、逆変態前後の走査イオン顕微鏡観察結果の一例を示す。上部と左側の白線は、同一場所を確認するために入れた目印のビーム加工痕である。図2(a)は室温でのフェライト鋼の組織であり、図2(b)は900℃での同一視野での観察結果であり、オーステナイトに逆変態し、粗大化したことが判る。観察には、加速電圧30kV、ビーム電流密度約0.14A/mm²、ビーム直径約60nmのGaイオンビームを用いた。その結果、約20℃程度の相対的な温度差が生じているだけで、両者の検量線の勾配はほとんど同じであった。

ところで、図2に逆変態と共に結晶粒が増大することを示した。この高温で実際に結晶粒界が移動する時に析出物等があれば、そこで粒界移動はピンニングされる。これらは古くから知られ、またそのピンニング力などが計算されてきているが、実際にそのピンニングの様子をダイナミックに観察した例はまだ少ない。図3は、鋼材中にFe-O系の析出物を形成させ、この析出物一個により粒界がピン

止められる様子をその場観察したものである。観察温度は約1100℃である。図3(a)から(c)に向けて、ピン止めされていた粒界が張り出し、やがて析出物から離脱する様子をよく観察することができた。この粒界の張り出し角から、その析出物のおよそのピンニング力を評価することが可能である。

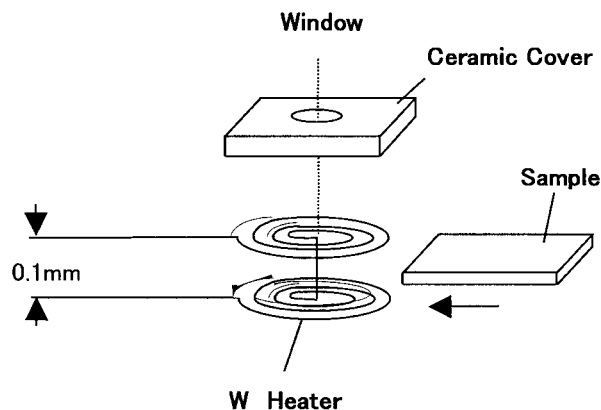


図1 高温その場観察用ステージの試料装着部の模式図
Schematic diagram showing a sample mounting procedure at heating stage

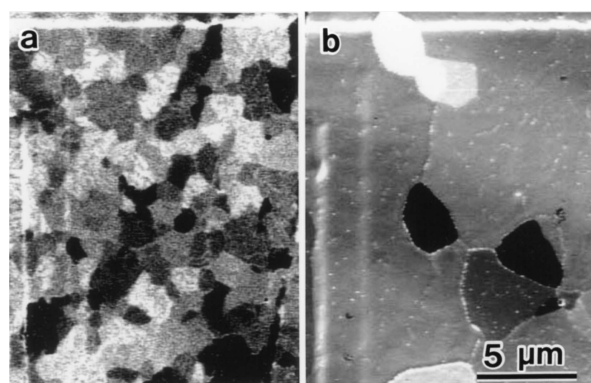


図2 炭素鋼の逆変態前後の微細組織を示す走査イオン顕微鏡像
(a)フェライト相(室温) (b)オーステナイト相(900℃)
Scanning ion micrographs showing a change of microstructure during a reverse transformation from ferrite to austenite
(a) Ferrite at room temperature. (b) Austenite at 900℃

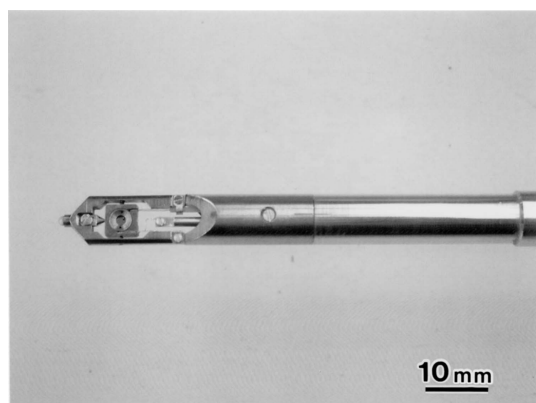


写真1 高温その場観察用の試料ステージ先端部
Top view of a heating stage developed for FIB observation

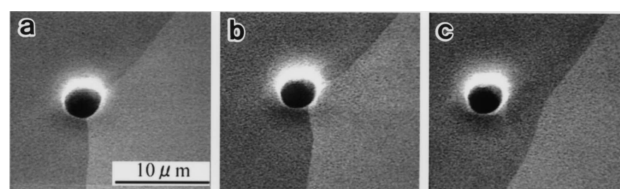


図3 析出物による粒界ピンニング現象のその場観察
(a)粒界のピンニング状態 (b)張り出し角の増大 (c)ピン止めの解除
In situ observation at 1100℃ of a grain boundary pinning motion by a precipitation in steel
(a) Pinning of grain boundary, (b) Further pinned by the precipitation, (c) The grain boundary was pinned off.

3. 粒内変態のその場観察への応用

3.1 技術的背景

鉄鋼材料におけるフェライト粒内 (Intragranular Ferrite: 粒内フェライト) 変態とは、高温相であるオーステナイト (結晶粒内に分散した非金属介在物、析出物を起点としてフェライト) 変態が進行することを指している。一般に、オーステナイトからフェライトへの変態は、オーステナイト結晶粒界、或いは粒界上の初析フェライト粒を起点として変態するが、オーステナイト粒内にも変態起点を多数導入することにより、異なる結晶方位を有する多数のフェライト結晶粒を生成させることができ、結果として、変態後の組織を微細化することができる。溶接部の凝固組織微細化技術などで、新日本製鐵がこれまでも多く活用してきた技術である^{4,5)}。

ところでその変態機構であるが、大きく分けて、以下の三つの観点から検討が行われている。第一は、変態生成相であるフェライトと変態起点となる非金属介在物、析出物との格子整合性の大きさ。第二は、オーステナイトと非金属介在物、析出物との冷却中の熱膨張率差に由来する局所歪みの存在。第三は、代表的な鋼中析出物である MnS 析出に伴う析出物界面近傍で期待される Mn 欠乏層形成効果である。

これらの中で、Mn 欠乏層形成の効果については、新日本製鐵が集束イオンビーム加工法と透過電子顕微鏡法を用いて鋼中の MnS 周辺の Mn 濃度分布を測定し、Mn 欠乏層の形成が粒内フェライト変態の生成に大きな役割を果たしていることを明らかにしている⁹⁾。現時点では、これら三つの効果、すなわち、Mn 欠乏層形成という化学自由エネルギーの変化と、界面エネルギー効果、そして歪みエネルギー効果のすべてが粒内フェライト変態に影響していると考えられているが、いずれの効果がより支配的であるかを明らかにすることが必要である。

3.2 実験方法

表 1 に示す組成の鋼を第 2 項で述べたサイズに機械加工し、加熱その場観察試料とした。この試料を加熱ステージに装着し、集束イオンビーム装置内で図 4 に示す二種類の熱処理を施しながら走査イオン顕微鏡観察を行った。図 4(a) で示した熱処理では、室温であらかじめ表面に見えている非金属介在物を見つけておき、その後試料を 1400 まで昇温して 60 秒保持後、1100 まで冷却し 30 秒保持し、次に 600 まで冷却し、この非金属介在物の周辺で変態の様子を観察した。1100 で一旦保持したのは、MnS 析出を積極的に起こさせ、Mn のフェライト中での拡散・析出現象に起因する Mn 欠乏層形成を意図したためである。

一方、図 4(b) に示した熱処理では、1100 で 30 秒保持後、変態温度より少し高温の 800 で、試料を 45 度傾斜して試料端を加工し、加工面に新たに現れた非金属介在物を探しだし、その後試料を 600 まで冷却し、800 で新たに探し出した非金属介在物周辺での変態を観察した。なお、1400 から 1100、1100 から 800、及び 800 から 600 へ温度変化させる手段は放冷である。

表 1 粒内フェライト変態観察用に供した試料成分
Chemical composition of sampled used for in situ observation of intragranular ferrite transformation

(mass%, *ppm)						
C	Si	Mn	S	Al	Ti	N
0.08	0.2	1.47	40*	0.03	0.01	40*

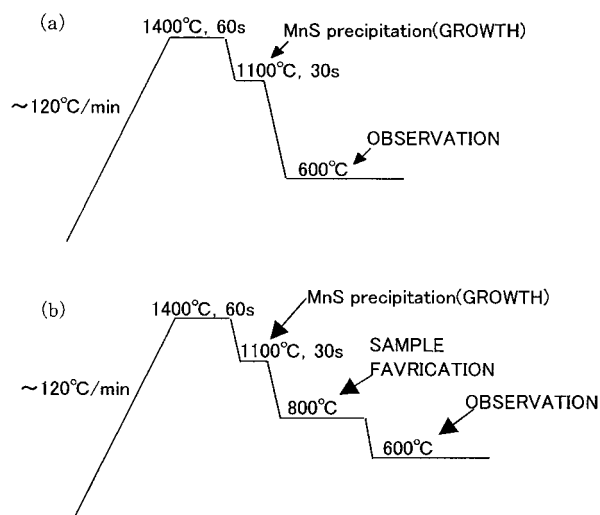


図 4 粒内変態の観察のための熱処理パターン
(a) 通常の熱処理パターン (b) 高温での試料加工ステップを加えた熱処理パターン
Heating patterns to observe a intra-granular ferrite transformation.
(a) Conventional heating pattern, (b) heating pattern with sample fabrication step by FIB.

3.3 結果と考察

室温で表面に現れている非金属介在物を見つけておき、その後、試料に図 4(a) に示した熱処理を施し、600 で前述の非金属介在物周辺での変態の様子をその場観察した結果、図 5 に示すように粒内フェライト変態は観察されず、オーステナイト結晶粒界を起点として変態した粒界フェライト変態のみが観察された。図下の時間はヒーター電流を試料温度 600 相当とした時点からの保持時間を示している。図 5(b) から (c) への過程で、析出物の存在に関わらず、粒界から変態してきたフェライト相がそのまま析出物を飲み込んで成長していく様子が観察された。なお、オーステナイト相と変態したフェライト相では結晶方位が異なるので、走査イオン顕微鏡像では、明確なコントラストの差異として両者を区別することができる。但し黒白のコントラストは、その時の入射 Ga イオンビームと鋼材結晶粒との角度 (結晶方位) に依存して発生する二次電子の量が異なることに起因するので、同じフェライト相であっても、結晶方位が違えば、種々の色あいを有することになる。

一方、図 4(b) に示した熱処理、及び高温での加工を施した試料において、800 での試料端加工により加工面上に新たに現れた析出物の周辺に注目した結果、図 6 に示すように、析出物を起点とした変態、すなわち粒内フェライト変態をその場観察することに成功した。即ち、バルクから新たに掘り出した析出物は、変態起点となったのである。800 で試料端を加工し、加工面に新たに現れた析出物を見つけだすまでに要する時間は約 20 分であった。また図下の時間はヒーター電流を試料温度 600 相当とした時点からの保持時間を示していて、約 10 秒経過後に粒内フェライト変態が開始したことが判る。

同様な条件で観察回数をそれぞれ 4 ~ 5 回と繰り返した結果、あらかじめ試料表面に存在する析出物を探し出しておき、その非金属介在物周辺でオーステナイト フェライト変態を観察した場合は粒内フェライト変態が観測できず、熱処理途中の 800 で試料端を加工し、加工面に新たに現れた析出物を観察した場合に粒内フェライ

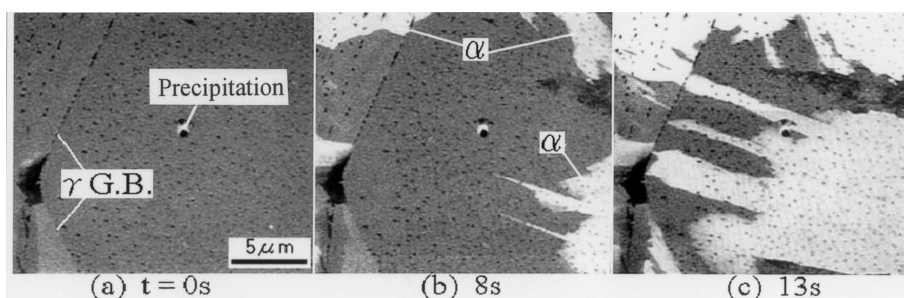


図5 熱処理パターン(a)における変態挙動のその場観察。粒界からフェライト変態が(a) (b) (c)の順序で進行
In situ observation of ferrite transformation in condition of heating pattern (a). The ferrite transformation occurred at a grain boundary.

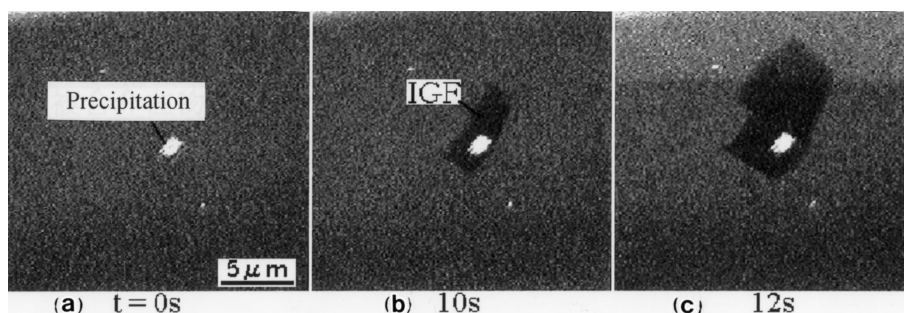


図6 熱処理パターン(b)における変態挙動のその場観察。粒内の析出物を起点としてフェライト変態が(a) (b) (c)の順序で進行
In situ observation of ferrite transformation in condition of heating pattern (b). The ferrite transformation occurred at a precipitate.

ト変態が観測された事象が、75～80%の確率で得られた。ところでこの実験では、析出物がMnSかどうか元素分析で確認しながら実験を進めることができない。即ち、観察では、粒内変態起点になり得る析出物の形態に関する経験的な知見に基づいて析出物を選択しているため、75～80%の確率で実験が再現されたことから、以下の一つの結論を導き出してよいと考えている。それは、“800以上の高温状態で、析出物が試料表面に予め存在していたか、それまでは試料内部に存在していたかの違いに起因して、粒内フェライト変態のその場観測の有無が左右されている”ということである。

高温でのMnの挙動について考察する。

MnSはその溶解度積により、一部がオーステナイト域での再加熱中に溶解し、それに続く冷却時に析出すると考えられる。本特集号において、栗飯原らが同じ組成系に対し、高温でのMnとSの拡散方程式を解析し、MnS析出物界面近傍でのMn濃度を計算し報告している。これによると、1250では、約50秒保持した場合が最大で、界面近傍で約0.1mass%程度のMn濃度低下量が予想されるが、それ以上の保持では、このMnの低下量が小さくなることを示している。しかし1100で保持した場合、約100秒の保持で、界面近傍において最大約0.3mass%のMn低下量が生じるとしている。

その後さらに長時間保持しても1100ではMn低下(欠乏)領域の消滅が遅く、1000秒後でもまだ約0.2mass%のMn低下量が界面近傍に存在するとの計算結果を出している。即ち、1400から1100まで冷却し、そこで30秒保持した本研究のその場観察実験の条件では、MnS界面近傍に十分なMn濃度低下領域の存在が期待できるこ

とになる。また、800以下では、鋼中のMnの拡散速度は十分に小さいので、FIB加工に要した800～20分程度の時間は、ほとんどMn濃度低下領域の存在の可否に影響を及ぼさない。

このような状況から、本実験結果を整理してみると、析出物が表面に存在する状態で、その界面での局所歪み状況は同じと考えられるので、局所歪みエネルギーは、予め表面に存在した析出物の場合でも、内部から掘り出した場合でも差異は生じないと考えられる。また、析出物とフェライト界面の格子整合性も、本実験のように内部から掘り出しても、表面に存在していても差異は発生しない。そこで、図5と図6で観察された極端な変態挙動の差は、表面効果に起因する支配因子が何か起因していると考えざるを得ない。即ち、界面近傍でのMn欠乏領域の形成能のみが、高温でのMnやSの表面拡散効果を受け得る因子であり、この制御因子が、粒内フェライト変態において大きな制御因子の一つであることを、本実験におけるその場観察結果は示唆している。

4. まとめ

集束イオンビーム加工技術を高温で活用することにより、従来の走査電子顕微鏡や透過電子顕微鏡での高温動的観察で課題となっていた表面効果の悪影響を回避することに成功した。逆に、粒内フェライト変態が表面拡散現象の影響を強く受けることから、その大きな制御因子として、界面近傍のMn低下領域の存在があることを示唆する観測結果を得ることができた。

ところで、この動的組織観察技術の構築は、以下の二つの意味を

有している。一つは、従来技術では不可能と考えられていたバルク材における高温での動的組織観察を可能とし、高温現象の支配因子を“見る”との観点からも解明できるという技術的インパクト、もう一つは、鋼のような硬質材料でも、800 程度の高温でGaイオンビームにより自在に加工できることである。常温で液体のGaイオン源を用いているにも関わらず、イオン化されたビームであれば、試料表面でのスパッタリング現象が高温でも同じように起き、材料加工が可能であることを示している。

最後に、高温動的組織観察において注意しなければならないのは、高温でのGaイオンの挙動である。Gaイオンは、常温時に較べて、700 以上では試料表面での侵入深さが異なっていることが判っている⁷⁾。但し幸いにも、この影響はフェライト粒内変態の観

測には影響を及ぼさなかった。この他の現象を扱う場合には、試料に固溶したGaはその相変態温度などの試料物性を変化させる可能性もあるので、高温でのGaイオンスパッタリング現象の詳細については、今後さらに検討を続けていく必要がある。

参考文献

- 1) Saburi, T., et al.: J. Less-Common Met. 118, 217 (1986)
- 2) Howe, J.M., et al.: Mat. Sci. Forum. 294, 43 (1999)
- 3) 杉山昌章: 応用物理 72(5), 600 (2003)
- 4) 大北茂 若林正邦 本間弘之 山本広一 松田昭一: 製鉄研究 327, 9 (1987)
- 5) 間濑秀里 栗飯原周二: までりあ. 34, 301 (1995)
- 6) 重里元一 杉山昌章 栗飯原周二 植森龍治 富田幸男: 鉄と鋼 87, 23 (2001)
- 7) Shigesato, G., Sugiyama, M.: J of Electron Microscopy. 51(6), 359 (2002)