原子間力顕微鏡による焼もどしマルテンサイトの組織解析

早 川 正 夫* 松 岡 三 郎**

1. は じ め に

ラスマルテンサイト組織は、図1に示す通り、大きい順から旧オーステナイト(γ)粒、パケット、ブロック、ラスから構成される多階層構造である⁽¹⁾⁽²⁾。旧 γ 粒界、パケット境界、ブロック境界は大角粒界・境界で、ラス境界は小角境界である。このように組織が複雑な上に、含有炭素量が高くなると、ブロックが微細になる⁽²⁾⁽³⁾。

焼もどしマルテンサイト組織の観察手段を表1に示す。光学顕微鏡(OM)、走査電子顕微鏡(SEM)では試験片の取扱いが容易であるが、ブロックより小さい組織因子の観察には必ずしも分解能が十分とは言えない。また、透過電子顕微鏡(TEM)ではブロックを観察することは可能であるが、ブロックを同定するには、個々のラスの結晶方位を同定しなければならない。さらに、観察可能な領域が狭いために、平均的な組織情報を得ることが難しい。

図1 マルテンサイトの多階層構造。

表1 中炭素鋼焼もどしマルテンサイト組織の観察手法の比較。

顕微鏡	処 理	旧 γ 粒界	パケット	ブロック	ラス	析出物
OM	エッチング	○	△	×	×	×
SEM	エッチング	○	△	×	×	△
TEM	薄 膜 化	×	×	△	○	○
AFM	電 解 研 磨	○	○	○	×	○

(○：適切，△：可能，×：不適)

そこで、焼もどしマルテンサイト組織の新しい観察手段として、原子間力顕微鏡(AFM)に注目した。AFM情報の特徴は、(1)原子レベルの高い垂直・水平分解能を持つこと、(2)特に高さ(z)方向の情報を数値化できることである⁽⁴⁾⁽⁵⁾。SEM、TEMでも x - y 方向の情報は数値化されるが、 z 方向の正確な数値情報は得られない。以上のようなAFMの特長を生かし、次のような観察法を開発した。

2. AFMによるマルテンサイト組織観察のポイント

AFM観察の流れ図を図2に示す。技術的には二つの発想転換をしている⁽⁶⁾。(1)原子レベルの垂直分解能を活かしながら、AFMをサブミクロン領域の観察に適用した。(2)今まで考えられなかった電解研磨面を対象とした。また、二つの技術開発を行っている⁽⁷⁾。(1)マイクロビッカース圧痕を目印に、同じ場所において電解研磨面とピクリン酸水溶液による旧 γ 粒界エッチング面のAFM像を撮り、両者を重ね合せ、セメントタイト、ブロックならびに旧 γ 粒界を同じ視野で観察できるようにした。(2)母地から突出したセメントタイト粒子の輪

* 物質・材料研究機構 材料基盤情報ステーション 主任研究員(〒305-0047 つくば市千現1-2-1)

** 物質・材料研究機構 材料基盤情報ステーション 副ステーション長

Characterization of Microstructure for Tempered Martensite by Atomic Force Microscopy; Masao Hayakawa*, Saburo Matsuoka** (Materials Information Technology Station, National Institute for Materials Science(MITS/NIMS), Tsukuba)

Keywords: atomic force microscope, tempered martensite, microstructure, delayed fracture, nano-mechanics

2004年4月28日受理

図2 AFM観察の流れ図.

郭を識別できる粒子解析ソフトを用い、セメンタイト粒子の定量的解析を可能にした。

さらに、同様の手順を用いて、電解研磨した引張試験片の表面を変形前後で同じ場所を観察し、塑性変形で導入される微小な表面段差を測定できるようにした。

なお、電解研磨には8 vol%過塩素酸、10 vol%ブトキシエタノール、70 vol%エタノール、12 vol%蒸留水から成る溶液を用いた⁽⁶⁾。液温 273 K、電圧 40 V、通電時間 10 s の条件で研磨を行った。研磨条件は試験片の鋼種や熱処理条件（焼もどし温度等）に依存する場合があるため、最適条件を見出すことが必要である。また、電解研磨面の AFM 観察後にピクリン酸水溶液エッチングを行っている⁽⁷⁾。エッチング時間が短すぎると、旧 γ 粒界の判別が困難になる一方、時間が長すぎると電解研磨面組織との対応が取れなくなるので、最適時間でエッチングすることが重要である。

3. 焼もどしマルテンサイト組織の AFM 像

723 K で焼もどした JIS-SCM440 鋼 (0.4 mass % C, 1 mass % Cr, 0.2 mass % Mo) の電解研磨面の AFM 像を図 3-5 に示す⁽⁷⁾。図 3 は電解研磨面、図 4 は旧 γ 粒界エッチング面を 2 値化して重ね合せたもの、図 5 は粒子解析結果を示している。

図 3 に示すように、黒白のコントラストは表面高さの差を表している。表面高さの差は電解研磨速度の違いによるものであり、電解研磨速度は試料表面の結晶相と結晶方位に依

図3 焼入れ・焼もどし JIS-SCM440 鋼の電解研磨面の AFM 像.

図4 同一場所における電解研磨面(図3)と旧 γ 粒界エッチング面(二値化処理後)との重ね合せ像.

存する。この電解研磨条件ではセメンタイトはマルテンサイト母地に対して突出しており、白点として判別できる。また、黒白(あるいは灰色)のコントラストで識別できる帯状の領域が観察される。コントラストの明度が同じ領域が、結晶方位が同じラスの集団であるブロックに相当する。表 2 の解析結果にあるように、その平均幅は 600 nm である。また、図 4 を見ると、パケットは、旧 γ 粒内でブロックが平行に並んだ領域として認められる。

図 5 は、図 4 で同定された旧 γ 粒界上を含めて識別可能な全てのセメンタイト粒子を赤色でマーキングしたものである。なお、この焼もどし条件では、主としてセメンタイトが析出しており、 Mo_2C 等の合金炭化物は生成しない。また、セメンタイト粒子の面積は、AFM カンチレバーの探針先端の影響を取除くために補正している⁽⁷⁾。すなわち、AFM 像

図5 セメンタイト粒子解析(赤着色)した焼入れ・焼もどし材のAFM像(図4で旧 γ 粒界を同定).

全体から求められるセメンタイト面積の割合10%が、計算値から求められるセメンタイト面積の割合6% ($f_c = 15.3c$, c は炭素濃度 mass%)⁽⁸⁾に等しくなるように補正した。

表2に示す通り、視野内で2300個のセメンタイト粒子を識別し、その平均粒子面積は650 nm²(円近似の直径では29 nm)であった。一方、旧 γ 粒界上のセメンタイトの平均粒子面積は960 nm²(35 nm)あった。また、セメンタイトの平均体積率が6%であるのに対して、粒界被覆率は50%と高かった。この結果は、セメンタイト粒子分散の不均一性を定量的に示すものでもある。

以上のようなAFM組織解析は最終的にはマクロ特性を説明することに用いられる⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。一例として、JIS-SCM440鋼の焼入れ・焼もどし材と改良オースフォーム材の遅れ破壊特性の違いを述べる。改良オースフォーム材は、1078 K、線材圧延減面率50%の改良オースフォーム処理と803 K、10 sの高周波誘導加熱による短時間焼もどし処理を組合せて作製された⁽¹¹⁾。応力集中係数 $K_t = 3.6$ の環状切欠き試験片に一定荷重(平滑材の引張強度 TS の0.9倍)を負荷して限界拡散性水素量 H_c が求められた⁽¹²⁾。焼入れ・焼もどし材(図3-5参照)の H_c は0.15 mass ppmであった。これに対して、ほぼ同じ強度の改良オースフォーム材($TS = 1580$ MPa)の H_c は0.5 mass ppmであった。

改良オースフォーム材の電解研磨面のAFM像を図6に示す⁽⁹⁾。重ね合せ法を用いて同定した旧 γ 粒界上のセメンタイト粒子を赤色でマーキングしている。焼入れ・焼もどし材の図5と比較すると、改良オースフォーム材では、ブロックが微細で、セメンタイト粒子は微細で均一に分散していることがわかる。特に、旧 γ 粒界上では長さ200 nmを超えるようなフィルム状の粗大なセメンタイト粒子がほとんど存在しなかった。

表2 焼入れ・焼もどし材(図5)と改良オースフォーム材(図6)のAFM像(5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$)に対する粒子解析結果の比較。

(a) 旧 γ 粒界上のセメンタイト粒子の解析結果

AFM 像	図5	図6
測定に用いた旧 γ 粒界の長さ, $L_\gamma/\mu\text{m}$	5.5	6.3
測定された旧 γ 粒界上のセメンタイト粒子数, N_γ	67	84
1個あたりのセメンタイト粒子の平均サイズ, S_γ/nm^2	961	613
旧 γ 粒界上におけるセメンタイト粒子の被覆率, f_γ (%)	53	42

(b) 全セメンタイト粒子の解析結果

AFM 像	図5	図6
測定されたセメンタイト粒子数, N	2344	3101
単位面積あたりのセメンタイト粒子の数密度, $\rho/\text{個} \cdot \mu\text{m}^{-2}$	93.7	124
1個あたりのセメンタイト粒子の平均サイズ, S_m/nm^2	652	493

(c) ブロック幅(数視野のAFM像から測定)

	焼入れ・焼もどし材	改良オースフォーム材
測定に用いたブロック数, N_b	111	161
ブロック平均幅, W_b/nm	600	380

図6 改良オースフォーム材のAFM像。重ね合せ法で同定された旧 γ 粒界上のセメンタイトを粒子解析(赤着色)している。

表2に従って、図5と6を比較する。改良オースフォーム材では旧 γ 粒界上のセメンタイトの平均粒子面積は、焼入れ・焼もどし材の0.6倍であった。その結果、改良オースフ

フォーム材の旧 γ 粒界上を占めるセメンタイト粒子の被覆率は、焼入れ・焼もどし材の50%から40%に低下した。また、改良オースフォーム材では、旧 γ 粒内のセメンタイト粒子とブロック幅も微細化した。改良オースフォーム材の粒内セメンタイトの平均粒子面積は、焼入れ・焼もどし材の0.75倍であった。ブロックの平均幅は、焼入れ・焼もどし材の600 nm に対して、改良オースフォーム材では380 nm と微細であった。

このような旧 γ 粒界および粒内組織の相違は遅れ破壊特性に影響を及ぼす。事実、焼入れ・焼もどし材では遅れ破壊起点部が旧 γ 粒界であったのに対して、改良オースフォーム材では粒内であり、限界拡散性水素量は高かった⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。焼入れ・焼もどし材では、旧 γ 粒界上に粗大なセメンタイト粒子が多く粒界被覆率も高いために、多くの転位が集積し、粒界破断に至る応力集中が起き易い。これに対して、改良オースフォーム材では、旧 γ 粒界上のセメンタイト粒子が小さく粒

界被覆率が低いため、粒界破壊に至る応力集中が起き難いと言える。さらに、これに水素の影響が加わる。セメンタイト粒子が水素のトラップサイトになることから⁽¹³⁾、旧 γ 粒界上のセメンタイト粒子の密度が高い焼入れ・焼もどし材では、水素の偏析により粒界強度が低下する。一方、粒界と粒内でのセメンタイト粒子分散の均一性が高い改良オースフォーム材では、粒界での水素偏析が小さいために、粒界強度の低下が抑えられる。

遅れ破壊のようなマクロ特性を説明する場合、上述の組織的因子も重要であるが、外力で引き起こされる変形挙動も考慮に入れる必要がある。そこで次に、AFM を用いてマルテンサイト組織の塑性変形を解析した結果について述べる。

図7 焼入れ・焼もどし材の(a)引張変形前と、(b)塑性ひずみ量0.2%、(c)0.4%、(d)0.6%付与後のAFM像。最大段差が形成されたブロックを(a)中に矢印で示している。図の水平方向が引張方向である。

4. 焼もどしマルテンサイト組織の降伏点近傍の不均一塑性変形解析

通常の焼入れ・焼もどし JIS-SCM440 鋼の変形前と塑性ひずみ 0.2%, 0.4%, 0.6% の変形後の同じ場所における電解研磨面の AFM 像を図 7 に示す⁽¹⁴⁾。これらのひずみ量は、遅れ破壊起点部が弾塑性境界であることを考慮して設定した。なお、図の水平方向が引張方向である。表面高低差を示すスケールは全て 80 nm に揃えている。また、0.6% では 2 値化した旧 γ 粒界エッチング面を重ね合せている。塑性ひずみが増加するに従い、コントラストが大きくなる不均一変形領域が現れる。それは旧 γ 粒界近傍の比較的大きな幅のブロックに対応している。

図 8 は、図 7 において、不均一変形したブロックの最大幅の位置を通り、近接の旧 γ 粒界に垂直となる断面(図 7(d) 中 AB の破線)で切断して得られるプロファイルである。変

図 8 変形前後の AFM 像の断面プロファイル(図 7(d) 中の AB 断面)。表面段差は、▲と▼の間の変形前後の差分とした。

形の初期(塑性ひずみ 0.2%)では、AFM 像からも判るように単一のブロックに段差が形成されている。変形が進行するに従って、最初に形成された段差は大きくなっている。また、パケット中の数組のブロックが一緒に凹んでいるが、断面プロファイルから判るようにそこでは大きな段差は形成されていない。したがって、塑性変形開始点においては、大きなブロックに塑性変形が局所的に集中すると考えられる。また、不均一変形した粗大なブロックは、多くの場合、旧 γ 粒界とブロック 1-3 個程度を挟んで存在していた。図 7 では不均一変形ブロックと旧 γ 粒界の間に 3 個のブロックが存在した。

不均一変形による最大段差と塑性ひずみ量の関係を図 9 に示す。段差は塑性ひずみと共に大きくなる傾向を示し、0.2% で最小段差 5 nm、0.6% で最大段差 39 nm となっている。これらを鉄のバーガースペクトル($b=0.25$ nm)で割って、原子数に換算すると 20 と 156 個となる。

転位論では、粒界・境界における転位の集積は、図 10 のモデルで説明される⁽¹⁵⁾。集積転位数 n は $[n = (\pi \tau d) / (4bG)]$ で計算される⁽¹⁶⁾。ここで、 G は剛性率、 τ はせん断応力、 d は結晶粒径である。片方の粒界の代わりに表面を導入すると段差が生じ、その大きさは nb に対応する。 d として最大ブロック幅 2 μm と平均ブロック幅 0.5 μm を用いて計算した

図 9 8 視野の AFM 像(20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$) 中で測定された最大の表面段差(視野ごとにプロット記号を変えている)と塑性ひずみ量との関係。また、ブロック境界に集積する転位モデル(図 10) から計算される nb をグレイゾーンで示している。

図 10 転位集積モデルの模式図。

図11 改良オースフォーム材の(a)引張変形前と、(b)塑性ひずみ量0.2%，(c)0.4%，(d)0.6％付与後のAFM像．図の水平方向が引張方向である．

nb を図9中に帯状マーク(グレーゾーン)を用いて示す． nb の計算値は実験値と良く一致した．

このような不均一変形と遅れ破壊との関係について述べる．本結果で示された旧 γ 粒界近傍の大きなブロック(あるいは粗大ラス)での不均一塑性変形は，試験片内部においては拘束され，その結果として内部応力が発生する．この内部応力は旧 γ 粒界に作用する外部応力と重畳し，遅れ破壊を引き起こすと考えられる．一方，改良オースフォーム材では，ブロックが微細で，粒界と粒内でのセメント粒子分散の均一性が高いために粒界近傍の不均一な塑性変形が抑制されることが考えられる．図11は改良オースフォーム材の引張変形前後のAFM像である⁽¹⁷⁾．ひずみ量が多くなると，表面にうねりのような凹凸が現れるが，図7と比較すると，局所的な塑性変形の集中による大きな段差は存在していない．したがって，前節で述べた組織的要因と本節の力学的要因が合わさって，焼入れ・焼もどし材より改良オースフォーム材の方

が遅れ破壊特性が優れていると結論づけられる．

5. お わ り に

AFMの特長を生かして，マルテンサイトのような多階層構造を有する微細組織を定量化し，組織の不均一性を評価することができた．さらに，塑性変形の不均一性もナノメートルレベルで評価することができた．そして，組織的要因と力学的要因を統合して，遅れ破壊のようなマクロ特性の発現機構を説明することができた．これらは，焼もどしマルテンサイトのような微細複相組織材料を対象として，ナノメカニクスが展開できることを示しており，今後このような観点から研究を進めていきたい．

文 献

- (1) A. R. Marder and G. Krauss: Trans. ASM, **60**(1967), 651-660.
- (2) T. Maki, K. Tsuzaki and I. Tamura: Trans. ISIJ, **20**(1980), 207-214.
- (3) T. Maki and I. Tamura: Tetsu-to-Hagane, **67**(1981), 852-866.
- (4) G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber: Phys. Rev. Lett., **56**(1986), 930-933.
- (5) S. Alexander, L. Hellemans, O. Marti, J. Schneir, V. Elings and P. K. Hansma: J. Appl. Phys., **65**(1989), 164-167.
- (6) M. Hayakawa, T. Hara, S. Matsuoka and K. Tsuzaki: J. Japan Inst. Metals, **64**(2000), 460-466.
- (7) M. Hayakawa, S. Matsuoka and K. Tsuzaki: J. Japan Inst. Metals, **65**(2001), 741-748.
- (8) S. Takaki: *141, 142th Nishiyama Memorial Technology Lecture*, ed. ISIJ, Tokyo, (1992).
- (9) M. Hayakawa, S. Terasaki, K. Tsuzaki and S. Matsuoka: J. Japan Inst. Metals, **66**(2002), 745-753.
- (10) M. Hayakawa, S. Matsuoka, K. Tsuzaki, H. Hanada and M. Sugisaki: Scr. Mater., **47**(2002), 655-661.
- (11) S. Yusa, T. Hara, K. Tsuzaki and T. Takahashi: CAMP-ISIJ, **12**(1999), pp. 1296.
- (12) S. Terasaki, S. Sakashita, S. Takagi, Y. Kimura and K. Tsuzaki: Proc. of JSCE Materials and Environments 2001 ed. by JSCE, Tokyo, (2001), pp. 133-136.
- (13) J. P. Hirth: Metall. Trans. A, **11A**(1980), 861-890.
- (14) M. Hayakawa, S. Matsuoka and Y. Furuya: J. Japan Inst. Metals, **67**(2003), 354-361.
- (15) M. E. Ashby: Philos. Mag., **21**(1970), 399-424.
- (16) S. Koda: *Introduction to Metal Physics*, (Corona Publishing Co., Ltd., Tokyo, 1990), pp. 294-299.
- (17) M. Hayakawa, S. Matsuoka and Y. Furuya: CAMP-ISIJ, **16**(2003), pp. 1591.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

早川正夫

1991年 九州大学大学院総合理工学研究科修士課程修了
1992年 科学技術庁 金属材料技術研究所 入所
2001年 組織改編により、独立行政法人 物質・材料研究機構となり、現在に至る。

学位：博士(工学)(九州大学)

第I期超鉄鋼プロジェクト、NIMS 構造材料データシートに従事しつつ、AFM等を利用した組織解析法の開発、遅れ破壊や高温疲労に関する研究に携わる。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

早川正夫

松岡三郎