

解説

オキサイドメタラジー—
—介在物利用による組織制御—

FIB-TEM法による 粒内フェライト変態機構の解析

Analysis of Intragranular Ferrite Transformation with FIB-TEM Method

重里元一 新日本製鐵(株) 先端技術研究所
Genichi Shigesato 解析科学研究所 主任研究員

1 はじめに

海構、建築、船舶などの溶接鋼構造物の建造においては、安全性確保の観点から溶接熱影響部 (Heat Affected Zone : HAZ) の韌性確保が極めて重要である。HAZ 韌性の向上にはいくつかの方策が考えられるが、その一つに粒内フェライト (Intragranular Ferrite : IGF) による組織微細化がある。これは鋼中に分散した酸化物や窒化物などの介在物をフェライト変態の核生成サイトとして利用することで、フェライトの核生成密度を増加させ、変態後の組織微細化を図る技術である。IGF 利用技術の検討は 1970 年代から始まり、これまでに TiN¹⁾、TiN-MnS²⁾、Ti₂O₃-TiN-MnS³⁻⁶⁾ など種々の介在物を変態核生成サイトとして利用する技術が研究、開発されてきた。

介在物が IGF の核生成サイトとなるメカニズムについても様々な観点から検討されており、介在物近傍での化学組成変化 (例えば Mn、C、B などの欠乏) による変態駆動力の増加、介在物、オーステナイト、フェライト間の界面エネルギーバランス、熱膨張率の違いによる応力・歪発生などが主な要因と考えられている⁷⁻¹⁰⁾。これらの効果を検証し、IGF 変態のメカニズムを明らかにしようと考えた場合、透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy : TEM) による観察・解析が極めて有効である。すなわち、介在物近傍での化学組成をナノレベル分解能で分析すること¹¹⁻¹³⁾ や、介在物とフェライト、オーステナイトの方位関係解析^{14,15)}、パンチアウト転位¹⁶⁾ の観察など、TEM の果たす役割は大きい。

一方で、IGF およびその核生成サイトとなる介在物を TEM で観察、解析しようとした場合、観察に適した試料の作製がしばしば問題となる。TEM 観察に適した試料はまず薄くなければならない。TEM の加速電圧にもよるが概ね 100nm 以下の厚さに薄片化することが求められる。鋼中介在物の場合、金属である母相と非金属介在物の異種材料界面

を薄片化することになり、試料作製は容易でない。さらには、せっかく苦勞して薄片試料を作ったとしても、その薄片化した部分に見たい介在物が含まれていないこともしばしば起こりうる。IGF 核生成サイトとなる介在物は、光学顕微鏡で広い範囲 (~1mm²) を観察しても数十個程度しか見つからず、TEM が観察を得意とする析出強化に利用される微細析出物 (個数密度 : ~10¹⁶ 個/mm³) などに比べると、極めて低密度である。以上のような理由から、IGF 核生成サイトとなる介在物の TEM 観察試料の作製は難しいが、TEM 観察によって得られる情報の変態機構解明における重要性を考えると、労力を払う価値は十分ある。

本稿では、IGF 核生成サイトの解析に用いる TEM 観察用薄片試料の作製に、集束イオンビーム (Focused Ion Beam : FIB) 法の利用が有効であることを示し、実際に FIB 法を用いて IGF 核生成サイトを TEM 解析した例を紹介する。また、FIB 法には試料作製 (試料加工) 装置としての機能の他に組織観察の機能があり、この機能を利用して IGF 変態のその場観察が可能である。この手法についても具体例を示し紹介する。

2 FIB 法の利点

2.1 TEM 観察用試料作製における問題点

金属材料の場合、TEM 観察用試料の作製法として、簡便かつ広い領域の薄片化が可能な電解研磨法が一般に広く用いられる。しかしながら、この方法では材料が異なると電解に必要な電圧が異なるため、異種材料を含む試料では作製が困難なことが多い。特に非金属である鋼中介在物を薄片化することは難しく、介在物を含む鋼試料を電解研磨法で薄片化しようとする、母相である鋼の部分だけが薄くなり、介在物は厚いままで残るため、介在物と鋼の界面近傍の TEM 観察が困難となる。特に、母相と介在物の界面近傍での元素分析

を行う場合は注意が必要である。例えばEDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) による組成分析では、厚く残った介在物部分による特性X線の吸収や二次X線の発生などを考慮しないと定量的な元素プロファイルを得ることは難しい。また、介在物と鋼の界面部分が優先的に電解される傾向があるため、界面近傍では鋼部分の試料厚さも変化しており、このことも元素分析の定量性に少なからず影響する。場合によっては界面近傍の鋼がなくなって薄片試料に穴が開いてしまっていることもあり、そのような場合には界面近傍での元素分析が不可能である。

このような鋼と介在物を均一に薄くすることの難しさに加えて、薄片化した領域内にIGF核生成サイトとなっている介在物が含まれる確率が低いという問題もある。電解研磨法は他の手法に比べて比較的広い観察領域を確保できる手法であるが、それでもその面積は $100\mu\text{m}$ 四方程度であり、その中にIGF核生成サイトとなる介在物が含まれている確率は低く、せいぜい数個、場合によっては一つも含まれないこともある。しかも先に述べたように介在物と母相の界面部分が優先的に薄片化されるため、界面近傍に穴があき、介在物が抜け落ちてなくなっていることもしばしばみられる。従って目的の介在物に出会う確率はますます低くなる。

このような問題点はあるものの、電解研磨法はその簡便性から広く用いられる手法である。上述のように界面付近の元素分析には不向きであるが、試料厚さが少々変化しても問題とならない場合、すなわち介在物が抜け落ちずに含まれていて、鋼と介在物がある程度薄くなっていれば良い場合、この手法は有効である。例えば介在物とIGFとの間の結晶方位関係を調べる場合、電子回折図形が取得できる程度に薄くなってさえいれば、介在物と鋼で厚さが多少異なっても問題ない。その場合問題となるのは、見たい介在物が含まれる確率の低さであるが、電解研磨法の場合比較的試料作製が容易であるため、作製する試料数を稼ぐことでこの問題は解決可能である。石川らは、Ti酸化物とVNの複合介在物を核生成サイトとして生成したIGFをTEMで観察し、VNとIGFの間の結晶方位関係を調べている¹⁴⁾。また、宮本らはVCNとIGFの結晶方位関係を解析し報告している¹⁵⁾。これらの報告例では主として電解研磨法で試料作製している。

電解研磨法と並んでよく用いられる薄片試料作製方法として、イオンミリング法がある。この方法では、電解研磨法とは逆に、鋼部分よりも介在物のほうが研磨されやすく、鋼部分がTEM観察可能な厚さまで薄片化すると、介在物がなくなっている場合が多い。また、イオンミリング法で薄片化できる領域は電解研磨法の場合よりも狭いことが多く、観察したい介在物が含まれていることはまれである。

以上示した電解研磨法とイオンミリング法の問題点を解決

する方策の一つとして、両者の併用が考えられる。すなわち、最初に電解研磨法で鋼母相を薄くしておき、その後イオンミリング法で厚く残っている介在物を薄くするというものである。上手くすれば母相の鋼部分と介在物部分がかかなり近い厚さになっていることもある。また、この方法だと電解研磨法により広い薄片領域を確保できるため、見たい介在物に当たる確率もある程度期待できる。しかしながら、電解研磨の項で述べたように電解研磨の際に抜け落ちる介在物も多いため、実際にはある程度の数の試料を作製し観察してみる必要がある。また、介在物と母相の界面近傍での元素濃度プロファイルを精密に測定したい場合などは、界面近傍で均一な厚さの試料を作製する必要があり、この方法でも適切な試料を作製することは難しい。

2.2 FIB法によるTEM観察用試料の作製

これまで述べたような問題に対してFIB法が威力を発揮する。FIB法を用いると介在物と鋼のような異種材料界面でも平滑な薄片試料が容易に得られる。また、FIB法では目的とする介在物を光学顕微鏡やSEM (Scanning Electron Microscopy) で見つけておき、その介在物を狙って薄片化するため、ほぼ100%の確率でIGF核生成サイトとなっている介在物を含む薄片試料を得ることができる。

以下にFIB法の概略を説明する^{17,18)}。FIB法は、数十～数百nm径に集束したGaイオンビームを用いて試料を加工するものである。イオンビームを用いる点ではイオンミリング法と同じであるが、イオンミリング法では1mmφ程度の大きさのArイオンビームを用いているのに比べて、非常に細かいイオンビームを用いている。この細く絞ったイオンビームを試料上で走査させることで微細な試料加工が可能となり、かつSIM (Scanning Ion Microscopy) 像と呼ばれる像観察が可能になる (Fig.1)。SIM像はSEM像とよく似た原理で得られる像で、像分解能はSEMよりやや劣るものの概ね同程度 (数十nm) である。このSIM像を観察しながら加工領域を指

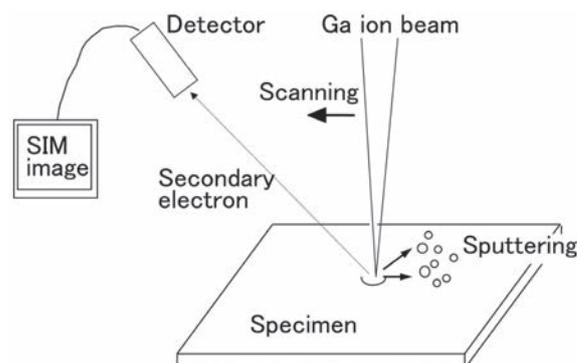


Fig.1 Observation and fabrication method with FIB

定することができるため、特定箇所を狙って薄片試料を作製することができる (Fig.2)。

イオンビームにより試料を削るため、FIB法でも Ar イオンミリング法と同様に、銅部分よりも介在物部分のほうが削れやすい傾向がある。しかしながら、Ar ミリング法では Ar イオンビームを試料面に数度～数十度の角度で照射するのに対し、FIB法では試料面に平行にビームを照射するため、銅部分と介在物部分で試料厚さに大きな違いはできず、ほぼ同じ試料厚さに仕上げることができる。

以上の利点により、IGF およびその核生成サイトとなる介在物を含む TEM 観察用薄片試料の作製に FIB 法は適している。FIB 法を用いて目的の鋼中介在物を含む薄片試料を作製し、TEM 観察した実例を 3 章で紹介する。

2.3 FIB-SIM 法を利用した変態その場観察

Fig.1 に示したように、FIB 法では、イオンビームを試料に照射した際に発生する二次電子を検出することで SIM 像を観察することができる。SIM 像では、SEM 像に比べてチャネリングコントラストと呼ばれる結晶方位に依存したコントラストが強くなる。そのため、結晶粒の観察においてエッチングによって粒界を現出する必要がなく、結晶粒が動的に変化する様子を観察することができる。この特徴を活かして、粒成長や相変態のその場観察が可能である。この手法の適用例として、IGF 変態のその場観察例を 4 章で紹介する。

3 FIB 法を利用した粒内フェライトの TEM 解析

介在物による粒内フェライト変態促進のメカニズムの一つとして、Mn 欠乏層の形成が重要な役割を果たしていると考えられる¹⁹⁻²²⁾。これは、MnS の析出や酸化物による Mn 吸収に伴い、介在物近傍に Mn 濃度の低い領域 (Mn 欠乏領域)

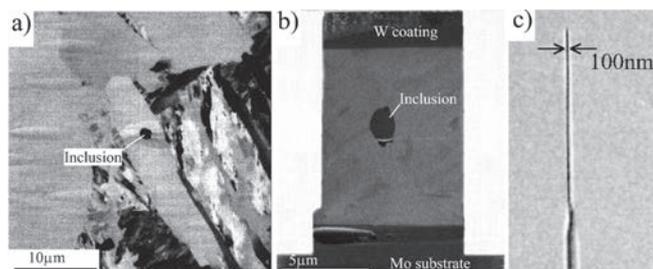


Fig.2 Preparation of thin foil specimens with FIB. SIM images of (a) intragranular ferrite (IGF) grains nucleated on an inclusion, (b) the specimen picked up on a substrate and (c) the thinned specimen observed from lateral side

が形成され、その領域でフェライト変態しやすくなるという機構である。FIB-TEM 法を用いることで Mn 欠乏層が実際に存在することを初めて明らかにした例を以下に示す。

(1) Al₂O₃ + TiN + MnS 周囲の Mn 欠乏層

Al 脱酸 Ti 添加鋼では、Al 酸化物に TiN、MnS が複合析出した介在物が IGF の核生成サイトとなることが観察されている²³⁾。Fig.3a は、Al 脱酸 Ti 添加鋼を 1400℃ に加熱後、1100℃ で 100s の MnS 析出処理を施し、550℃ で変態させた鋼において、IGF 核生成サイトとなっている介在物を SEM で観察したものである。この介在物を含む領域を FIB 法で抽出・薄片化し、TEM で観察した像が Fig.3b である。薄片化の際に、SEM で観察した試料面を少し削っているため、SEM 像と TEM 像で観察面が若干異なるものの、同一の介在物である。この鋼では Al₂O₃ + TiN + MnS 複合介在物が IGF の核生成サイトとなっていることがわかる。この介在物の周囲の鋼中 Mn 濃度を測定した結果を Fig.4 (実線) に示す。MnS の近傍で Mn 濃度が周囲よりも低くなっており、いわゆる Mn 欠乏層の存在が確認できる。また、MnS 析出処理条件を 1250℃、1000s とすると、IGF はほとんど見られなくなる。そのような鋼の介在物について、同様の測定を実施

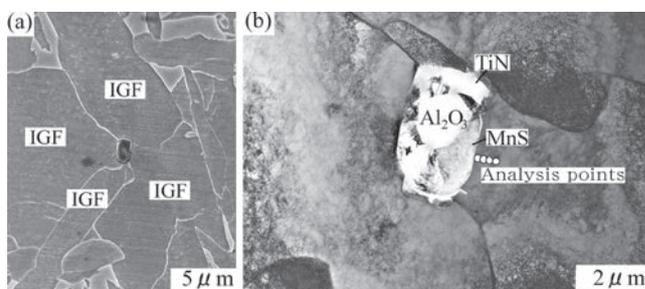


Fig.3 Intragranular ferrite (IGF) grains nucleated on an inclusion in Al-killed Ti added steel annealed at 1100°C for 100s. (a) SEM and (b) TEM images

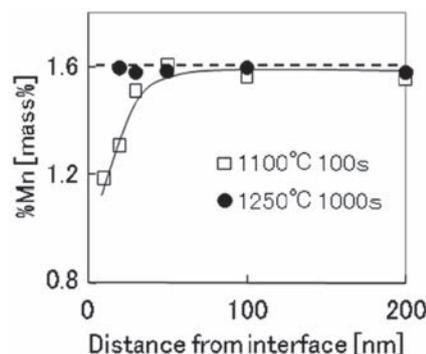


Fig.4 Mn profile in steel adjacent to MnS in Fig.3

したところ、MnS 周りに Mn 欠乏層は検出されなかった (Fig.4 破線)。これは、1250°C で長時間保持することで Mn が拡散し Mn 欠乏層が消失したと考えられる¹¹⁾。このように、Mn 欠乏層の存在は粒内フェライト変態挙動に大きく影響する。

(2) (Ti, Mn) Oxide 周囲の Mn 欠乏層

高機能厚鋼板の一つである Ti 脱酸鋼では、Ti 酸化物 + TiN + MnS 複合介在物が IGF 核生成サイトとなることが報告されている^{3-6,24-26)}。Fig.5, 6 はそのような複合介在物を FIB-TEM 法で観察、解析した結果である²⁶⁾。ただし、この例では変態点が低く、フェライト組織ではなくベイナイト組織となっている。粒内ベイナイトと呼ぶべきかどうかは別途議論を要するが、介在物がベイナイトの変態起点となっているように見える。この場合の変態機構も IGF の場合と同じ機構が考えられる。すなわち、ここで示した複合介在物の周囲には顕著な Mn 欠乏が検出されており (Fig.6)、Mn 欠乏層の存在が粒内でのベイナイト変態を促進したものと思われる。また、先ほど示した $Al_2O_3 + TiN + MnS$ 複合介在物の場合よりも、欠乏量、欠乏層の幅が明らかに大きくなっている。

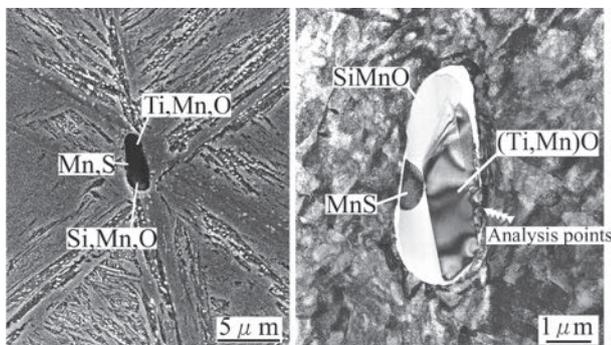


Fig.5 An inclusion in Ti-killed steel.
(a) SEM and (b) TEM images

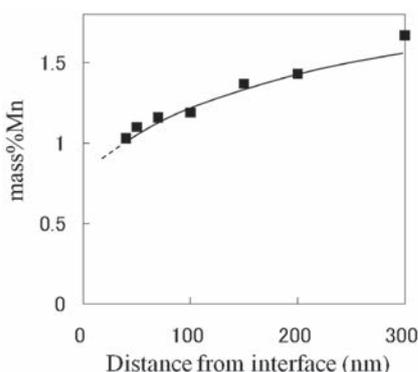


Fig.6 Mn profile in steel adjacent to (Ti, Mn) oxide in Fig.5

児島らは、Ti 脱酸鋼において S 濃度を極力低減させて MnS がほとんど析出しない場合でも高い IGF 分率を示すことを報告しており²⁴⁾、IGF 生成に MnS は必須でないことが示された。この鋼について、FIB-TEM 法で解析した結果を Fig.7~9 に示す²⁵⁾。変態核生成サイトとなる介在物は (Ti, Mn) 酸化物 + TiN であり、MnS は存在していない。しかしながらこの場合にも、介在物近傍で明瞭な Mn 欠乏層が形成されている (Fig.8, 9)。

以上のことから、Mn 欠乏層は MnS の析出に伴い形成されるだけでなく、(Ti, Mn) 酸化物の周囲にも形成されることがわかる。しかも (Ti, Mn) 酸化物の周囲に形成される Mn 欠乏層のほうが、MnS 析出に伴い形成される Mn 欠乏層よりも欠乏量が大きく、(Ti, Mn) 酸化物の Mn 欠乏層形成能力が高いことが示唆される。このことは、山本、高村らが提唱したように、Ti 酸化物は陽イオン空孔型の酸化物であり、酸化物中の陽イオン空孔に Mn が吸収されることによって、介在物周辺に大きな Mn 欠乏層が形成されると理解されている^{20,21)}。

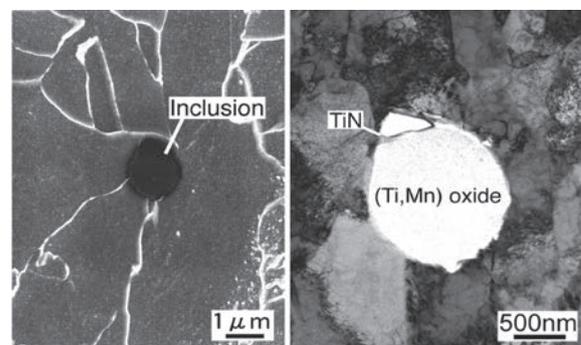


Fig.7 IGF grains nucleated on an inclusion in Ti-killed steel.
(a) SEM and (b) TEM images

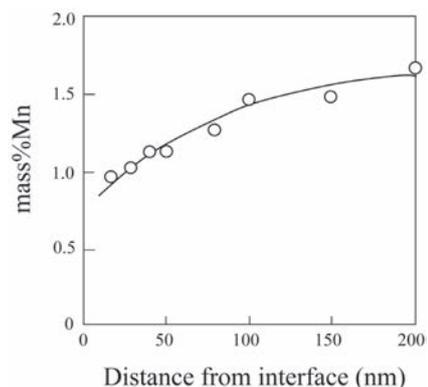


Fig.8 Mn profile in steel adjacent to (Ti, Mn) oxide in Fig.7

4 FIB-SIM 観察による 粒内フェライト変態その場観察

既に述べたように、FIB 法では SIM 像による像観察が可能である。この観察機能を利用して変態その場観察が可能である。FIB 装置用の試料ホルダーに加熱ヒーターを取り付けることで、FIB 装置中で試料を加熱しながら観察することができる (Fig.10)。Fig.11 は、Al 脱酸鋼を FIB 装置中で 1400°C 付近まで加熱した後、約 550°C でフェライト変態の様子を SIM 像でその場観察したものである²⁷⁾。介在物がフェライト変態の核生成サイトとして作用している様子を明瞭に捉えている。

5 まとめ

FIB 法が開発された当時、この手法は主に半導体の分野で用いられていた。半導体デバイスの配線サイズがどんどん小さくなっていくなかで、サブミクロン分解能で、異種材料界

面を微細加工できる FIB 法が欠陥解析装置として威力を発揮していた。その後、鉄鋼材料解析の分野でも FIB 法が利用されるようになったが、「サブミクロン分解能で特定の異種材料界面を狙って微細加工できる」という FIB 法の長所は、鋼の組織解析にまさに必要な機能であることが明らかになってきた。特に、粒内フェライトの解析には極めて有効であり、核生成サイトの TEM による定量解析が可能になるだけでなく、変態その場観察手法としても利用できる。本解説ではその利用例の一部を紹介したが、今後さらに FIB-TEM 法が利用され、粒内フェライト変態の定量解析が進み、メカニズム解明につながると期待している。

参考文献

- 1) 金沢正午, 中島明, 岡本健太郎, 金谷研: 鉄と鋼, 61 (1975), 2589.
- 2) 船越督美, 田中智夫, 上田修三, 石川正明, 腰塚典明, 小林邦彦: 鉄と鋼, 63 (1977), 303.
- 3) 千々岩力雄, 相川登, 今草倍正名: 溶接冶金委員会資料, WM-1057-85 (1985)
- 4) M.Imagunbai, R.Chijiwa, N.Aikawa, M.Nagumo, H.Homma, S.Matsuda and H.Mimura: 7th Int. Conf. On Offshore Mechanics and Arctic Engineering, 5 (1988), 165.
- 5) 大北茂, 若林正邦, 本間弘之, 山本広一, 松田正一: 新日鉄技法, 327 (1987), 9.
- 6) R.Chijiwa, H.Tamahiro, M.Hirai, S.Matsuda and H.Mimura: Welding Research (2003), 371.
- 7) 植森龍治: ふえらむ, 14 (2009), 472.
- 8) 大井健次: ふえらむ, 14 (2009), 524.
- 9) 榎本正人: ふえらむ, 14 (2009), 587.
- 10) 古原忠, 宮本吾郎: ふえらむ, 14 (2009), 650.
- 11) 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 (2001) 2, 93.
- 12) 重里元一, 杉山昌章, 植森龍治, 寺田好男: CAMP-ISIJ, 12 (1999), 534.

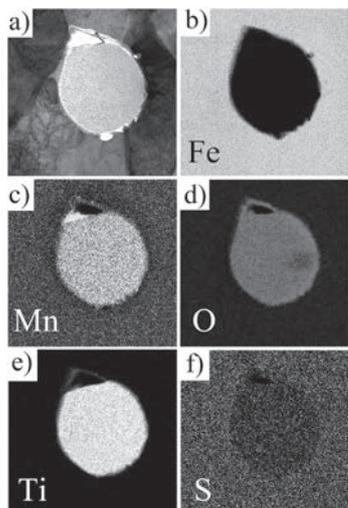


Fig.9 (Ti, Mn) oxide + TiN as nucleation site of IGF.
(a) TEM bright field image.
(b)–(f) EDS elemental mapping of Fe, Mn, O, Ti, S.

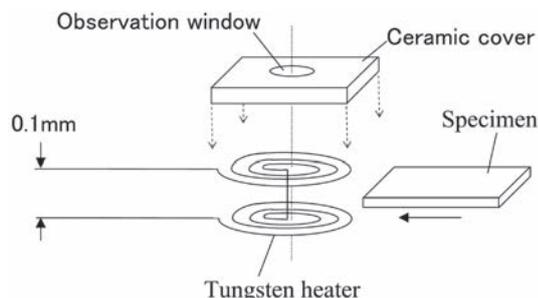


Fig.10 Heating stage for *in situ* SIM observation

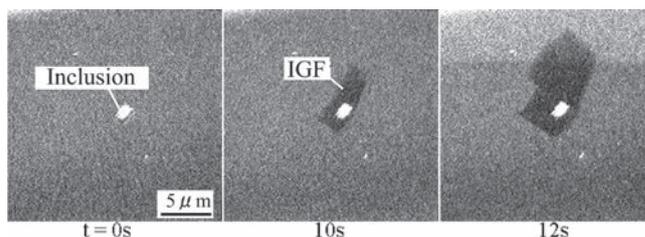


Fig.11 *In situ* SIM observation of the phase transformation around an inclusion

- 13) 重里元一, 杉山昌章, 児島明彦, 篠原康浩, 原卓也, 粟飯原周二, 高濱敬子, 山田淳一: CAMP-ISIJ, 16 (2003), 1532.
- 14) F.Ishikawa, T.Takahashi and T.Ochi: Met.Mat.Trans.A, 25A (1994), 929.
- 15) G.Miyamoto, T.Shinyoshi, J.Yamaguchi, T.Furuhara, T.Maki, R.Uemori: Scr.Mat.48 (2003), 371.
- 16) 鋼中介在物による変態と組織の制御, 日本鉄鋼協会材料の組織と特性部会 鋼中介在物による変態と組織の制御研究フォーラム報告書, 鋼中介在物利用による組織と材質の制御研究部会, (1998)
- 17) 高井義造, 多留谷政良, 志水隆一, 坂公恭: 電子顕微鏡, 32 (1997), 33.
- 18) 杉山昌章: 電子顕微鏡, 37 (2002), 167.
- 19) K.Yamamoto, S.Matsuda, T.Haze, R.Chijiiwa and H.Mimura: ASTM STP, 1042 (1989), 266.
- 20) J.Takamura and S.Mizoguchi: Proc.6th Int. Iron and Steel Congress, Nagoya, 1 (1990), 591.
- 21) 山本広一, 長谷川俊永, 高村仁一: 鉄と鋼, 79 (1993), 1169.
- 22) 鋼中介在物による組織の材質制御の現状と制御メカニズムの検討, 日本鉄鋼協会編, 日本鉄鋼協会基礎研究会, 鋼中介在物利用による組織と材質の制御研究部会, (1995)
- 23) 粟飯原周二, 植森龍治, 古谷仁志, 富田幸男, 重里元一: CAMP-ISIJ, 12 (1999), 1293.
- 24) 児島明彦, 田中洋一, 粟飯原周二, 植森龍治, 寺田好男, 重里元一: CAMP-ISIJ, 16 (2003), 1530.
- 25) 重里元一, 杉山昌章, 児島明彦, 篠原康浩, 原卓也, 粟飯原周二, 高濱敬子, 山田淳一: CAMP-ISIJ, 16 (2003), 1532.
- 26) 篠原康浩, 原卓也, 朝日均, 重里元一: CAMP-ISIJ, 16 (2003), 1531.
- 27) G.Shigesato and M.Sugiyama: J.Electron Microscopy 51 (2002), 359.

(2009年12月7日受付)