

ケルビンフォース顕微鏡による鉄鋼材料の新たな金属組織評価方法

New Method of Microstructure Evaluation of Steel by Kelvin Probe Force Microscopy



博士(工学) 本間 祐太*
Dr. Yuta Honma



佐々木 元**
Gen Sasaki



博士(工学) 橋 邦彦**
Dr. Kunihiko Hashi



工学博士 升田 博之***
Dr. Hiroyuki Masuda



博士(工学) 早川 正夫***
Dr. Masao Hayakawa



工学博士 長井 寿***
Dr. Kotobu Nagai

要 旨

鉄鋼材料の多くの特性は金属組織に依拠するため、ナノおよびマイクロな領域での金属組織の正確な理解が不可欠である。一方で、鉄鋼材料開発の初期～中期段階で多用されている腐食現出(エッチング法)による金属組織観察は、マイクロ領域での組織評価として簡便であるものの、再現性に弱点があることに加え、金属組織の本質を捉えているかの懸念がある。金属組織が複相の集合体であり、それぞれの構成相の化学成分、結晶構造、結晶方位の違いによって形成されることに着目し、本論文では、新たな金属組織評価手法としてケルビンフォース顕微鏡(KFM)の適用可否を検証した。

本研究では二相ステンレス鋼(ASTM A 182 UNS S32750)およびCu含有低合金鋼(ASTM A707)を供試材とし、十分に平滑にした無歪の表面において、各相の表面電位の違いをKFMで電位差像として求めた。この電位差像と同じ視野にてEBSDによるIPF、Phase mapおよびEPMAによる元素マップを取得し、それらを丹念に照合することで、KFMの電位差像が金属組織の真の姿を捉えることができることを検証した。さらには、本手法が二相ステンレス鋼の α 、 γ 、 σ 相の識別に加え、 σ 相生成時の耐食性低下が σ 相起因ではなく、 σ 相と同時に生成する低電位なFresh γ 相起因であることを面情報として捉えられることが示された。またCu含有低合金鋼の二相域焼入れによる強度-靱性バランスの向上についても、同法の適用により合理的な説明が可能になった。

— Synopsis —

Knowing the essence of metallurgical structure is vital for quality assurance and development of steels. Etching has been widely applied as micro-order evaluation of the structure, however not always reliable especially for fine and complex microstructures. The purpose of this study, therefore, is to clarify the application of Kelvin Probe Force Microscopy (KFM) for the evaluation of the fine and complex microstructures.

Potential distribution images obtained by KFM were compared with the various images obtained by SEM, EBSD and EPMA for a duplex stainless steel (ASTM A 182 UNS S32750) and a Cu contained low alloy steel (ASTM A707 steel).

*: 日本製鋼所 M&E (株) 室蘭製作所 鋼材鋼管ユニット
Plate & Pipe Product Unit, Muroran Plant,
Japan Steel Works M&E Inc.

** : 日本製鋼所 M&E (株) 室蘭研究所
Muroran Research Laboratory,
Japan Steel Works M&E Inc.

*** : 国立研究開発法人 物質・材料研究機構
National Institute for Materials Science

The KFM was able to clearly identify α , γ , σ and a fresh γ phase in the duplex stainless steel. Moreover, it is concluded that the σ phase itself does not lower corrosion resistance, but on the other hand, the fresh γ phase co-generated with the σ phase can be attributed to the poor corrosion resistance and low toughness of the duplex stainless steel. From the KFM results for the Cu contained low alloy steel, the surface potential distribution obviously depends on surface crystal orientation and chemical compositions, which generally correspond to a work function. The KFM is able to directly show the work function of the surface as the potential distribution. Using the KFM, microstructural features and differences were obviously detected after the two-phase heat treatment for the Cu contained low alloy steel, which corresponds to a better balance of strength and toughness.

The present study clarified that the KFM is an effective method to evaluate the metallurgical essence of microstructure especially for the steel having various phases.

1. 緒 言

鉄鋼材料の特性は金属組織に大きく依存し、同じ化学組成であっても金属組織が異なれば同じ特性は示さない。したがって、目標とする特性を得ることは、それに対応した金属組織を作りこむことであり、その際、金属組織を正しく評価できていることが非常に重要である。

金属組織の評価には、ミクロな領域(ナノオーダー)で原子や転位または結晶構造を評価する手法と、エッチングにより現出した金属組織をマクロな領域(ミクロンオーダー)で評価する手法に大別される。ミクロな領域の評価には、一般的に透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)が用いられる。TEMによるナノオーダーの金属組織評価は1視野の観察範囲が狭いので、定量的な評価の信頼性を高めるためには視野数を増やす必要がある。また、試料調整に高度な技術と時間を要する。エッチングによる金属組織評価は、その簡便さや経済性に利点があり、鉄鋼材料開発の初期~中期段階で多用されている。

エッチングを利用した金属組織観察は、エッチングにより形成される試料表面の凹凸を利用する。この場合、試料作製工程で観察面に導入されたひずみが除去されていることが大前提である。ところが、エッチング液の種類により各相の腐食性が異なる^{(1)~(4)}。またエッチング中にエッチング液の変質や腐食反応の抑制作用(濃度分極、過電圧など)が生じる。そのため、エッチング液の種類やエッチング条件により、金属組織の見え方に差が生じやすい。特に複雑な金属組織を対象とする場合、観察像の再現性が得られなかったり、金属組織を正しく評価しているかどうかの検証が難しくなったりする弱点がある。微細で複雑な金属組織の活用をより高度な材料開発に結び付けるためには、より信頼性が高く、かつ簡便な観察手段の開発が強く期待される。

そこで著者らは、これらの弱点を克服できる金属組織評価法として表面電位を非接触で測定できるケルビンフォース顕微鏡(Kelvin Probe Force Microscopy: KFM)の活用に着目した。KFMは、Martinらによって最初に用いら

れ⁽⁵⁾、多くの分野へ適用がなされてきた^{(6)~(8)}。近年では、腐食分野への適用も行われており^{(9),(10)}、その中で走査領域の拡大を図ったスーパーケルビンフォース顕微鏡(SKFM)も開発されている⁽¹¹⁾。KFMは、探針と対象とする試料表面の仕事関数の差に由来した表面電位を電位差像として取得する。金属組織は複数の相の集合体であり、各相の表面電位はそれぞれの化学組成を反映して異なるので、KFM像から金属組織の識別評価が可能と推察されるが、その適用事例は報告されていない。

そこで本研究は、複数の相からなる二相ステンレス鋼とCu含有低合金鋼を対象として、KFMによる表面電位像と従来の観察手法で得られる新たな金属組織観察像を比較し、KFMによる金属組織評価の有効性を検証した。二相ステンレス鋼は、 α 相と γ 相から成る耐食性と強度に優れたステンレス鋼⁽¹²⁾であるが、溶体化の冷却時、またはその後の熱処理によって σ 相が容易に析出し、数%析出すると靱性や耐食性が急激に低下するとされている^{(13),(14)}。Cu含有低合金鋼は海洋構造物用鋼として広く用いられており、 α 相と γ 相の二相温度域からの焼入れ(lamellarizing: L)処理で金属組織が複雑になり、強度-靱性バランスを向上できる⁽¹⁵⁾。換言すると、二相ステンレス鋼は二相状態から第3相が析出することによって、Cu含有低合金鋼は二相状態を経由することによって、耐食性や機械的特性に変化が生じる。この場合、両鋼とも複雑な複相組織となることから、それぞれの相の表面電位に差が生じていると推測され、本研究の目的であるKFMによる金属組織の評価に適していると考えた。

2. 供試材料および実験方法

2.1 供試材料

供試材は真空誘導溶解(Vacuum Induction Melting: VIM)で溶製した50 kg小型鋼塊である。表1に供試材の化学組成を示す。二相ステンレス鋼はASTM A 182 F53 (UNS S32750)鋼を、Cu含有低合金鋼はASTM A707 Gr. L5鋼を基本組成としている。いずれも鍛造後に各材料に適した熱処理を施した。図1に二相ステンレ

ス鋼の熱処理条件、図2にCu含有低合金鋼の熱処理条件をそれぞれ示す。二相ステンレス鋼は、1433 Kで溶体化処理後、1123 Kで意図的に σ 相を析出させた。Cu含有低合金鋼の熱処理は、1233 Kで焼準(Normalizing: N)後、1173 Kから肉厚300 mm製品の水冷時の中心部相当の冷却速度を模したシミュレーション冷却(Quenching: Q)を実施した。なお、本鋼の対象製品は大型肉厚の海洋構造物であり、水冷でも冷却速度が小さいため、マルテンサイトではなくベイナイト組織となる。Q後に873 Kで焼戻し(Tempering: T)を施したQ-T材、Q後に1053 KでL処理し、その後873 Kで焼戻したQ-L-T材を準備した。なお、各材料のピッカース硬さ(試験荷重: 98 N)はQ-T材で230 HV、O-L-T材で229 HVである。

表1 二相ステンレス鋼とCu含有低合金鋼の化学組成 (mass%)

(a) 二相ステンレス鋼

C	Si	Mn	Ni	Cr	Cu	Mo	N	Other
0.03	0.74	1.00	6.94	24.60	0.19	3.91	0.267	V, W

(b) Cu含有低合金鋼

C	Si	Mn	Ni	Cr	Cu	Mo	N	Other
0.03	0.35	1.40	2.15	0.72	1.27	0.46	0.092	Al, Nb

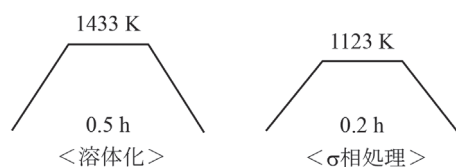


図1 二相ステンレス鋼の熱処理条件

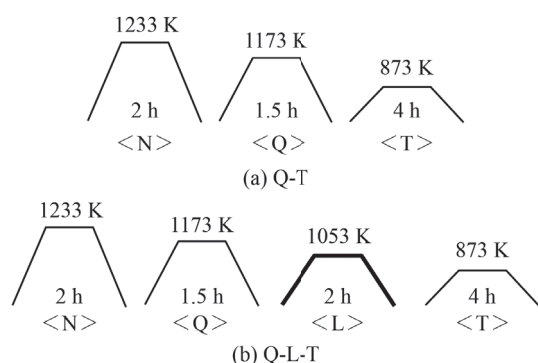


図2 Cu含有低合金鋼のQ-T材(a)およびQ-L-T材(b)の熱処理条件

2.2 実験方法

2.2.1 表面処理

試料表面は、ペースト状の1 μm ダイヤモンド粒子を用いて鏡面に研磨した後、研磨によるひずみを除去するため、加速電圧4.0 kVとしたフラットミリングを施した。これらの試料を用いて、KFMによる形状像および表面電位分布像を取得した。なお、本研究では金属表面の清浄度の低下を防止するため、フラットミリング直後に不活性ガス封入を行い、KFM観察直前まで大気に触れないよう処置した。

2.2.2 組織観察方法

フラットミリング前に予め付与したマイクロピッカース圧痕を参照し、KFM観察と同じ位置でサーマル型電解放射型走査型電子顕微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope: FE-SEM)による二次電子像および反射電子像、FE-SEMに取り付けた電子線後方散乱分光(Electron Back Scatter Diffraction: EBSD)装置による結晶方位解析像、電子線マイクロアナライザー(Electron Probe Micro Analyzer: EPMA)による元素マップを取得した。

KFM観察は、走査速度0.11 Hz、走査範囲 $80 \times 80 \mu\text{m}$ 、 $40 \times 40 \mu\text{m}$ および $10 \times 10 \mu\text{m}$ (256×256 ピクセル)で実施した。探針は共振周波数約25 kHzのSiにAuコートまたはRhコートしたものをを用いた。

FE-SEM観察は、加速電圧15 kV、測定倍率500~3000倍で実施し、各検出器にて二次電子像および反射電子像を得た。

EBSD測定は、KFM測定の走査範囲に合わせた条件で実施した。走査範囲 $80 \times 80 \mu\text{m}$ と $40 \times 40 \mu\text{m}$ のステップサイズは0.15 μm 、走査範囲 $10 \times 10 \mu\text{m}$ のステップサイズは0.03 μm とした。結晶性に基づく情報のIQ(Image Quality)マップ、結晶方位に基づく情報のIPF(Invers Pole Figure)マップ、結晶方位差に基づく情報のKAM(Kernel Average Misorientation)マップの3種類のマップとの比較を行った。

EPMAでは、C、Ni、Mn、Mo、Si、Cr、CuおよびFeを対象にマップまたはライン分析を実施した。二相ステンレス鋼では、生成した各相を含むようにライン分析も実施した。またCu含有低合金鋼では、M-Aが微細でEPMAではM-Aへの元素の濃化を明確にすることが困難なため、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)に取り付けられたエネルギー分散型X線分光器(Energy Dispersive X-ray Spectrometry: EDS)を用い、M-A中のMn、Fe、CuおよびNiの濃化の有無を調査した。

またCu含有低合金鋼は、従来のエッチングによる金

属組織観察も実施した。一般的に用いられる2%硝酸アルコール(2%ナイトール)にてエッチングを施し、光学顕微鏡により組織観察を行った。また本鋼種のようなグラニューパーベイニティックフェライト(α_B)を有する鋼は、低炭素であっても島状マルテンサイト(Martensite-Austenite constituent: M-A)が析出することが報告されている⁽¹⁶⁾。そこでQ-L-T材を用いてレペラーエッチング⁽¹⁷⁾を施し、FE-SEMによるM-A観察を行った。

2.2.3 微小押し込み硬さ試験

Cu含有低合金鋼の各M-Aの硬さの違いを明確にするため、微小押し込み硬さ試験を実施した。試験はナノインデントーション試験機を用い、荷重3mNとした。圧子はバーコビッチ式(三角錐形)とし、測定間隔4 μ mの格子状に計60点測定した。なお、圧痕のサイズは約1 μ mである。試験後の試料を1 μ mダイヤモンドペーストで1s研磨した後、レペラーエッチングすることで、測定位置にM-Aが含まれていることを確認した。

3. 実験結果

3.1 二相ステンレス鋼のKFMによる金属組織評価

図3に本研究に用いた二相ステンレス鋼の反射電子像を示す。白色を呈する部分が σ 相であり、 σ 相が粒界および粒内に生成していることが確認された。図4に同一視野(走査範囲80 \times 80 μ m)の電位分布像、反射電子像、IPFマップ、Phaseマップおよび元素マップ(Mo)を示す。電位分布像とPhaseマップから、概ね電位が卑な領域が α 相、貴な領域が γ 相として表され、KFMの電位分布像から α 相と γ 相を識別できることがわかった。一方で σ 相は微細なため、図4の倍率での電位分布像では識別が困難であった。そこで α - γ 境界で生成した σ 相とフレッシュ γ 相⁽¹⁸⁾に着目した高倍率(走査範囲10 \times 10 μ m)測定を実施した。図5に電位分布像とPhaseマップを示す。参考として、Phaseマップを基にフレッシュ

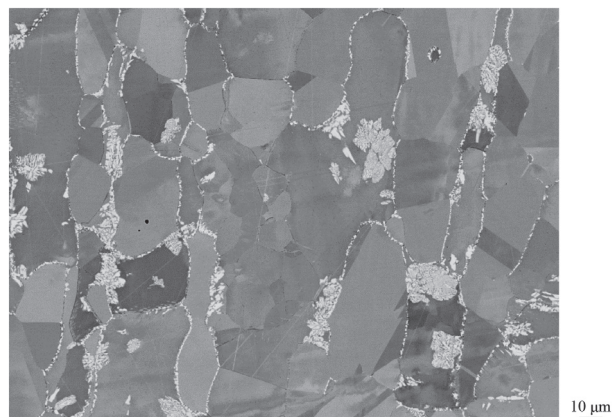


図3 σ 相を意図的に生成させた二相ステンレス鋼の反射電子像

(24)

γ 相をトレースした電位分布像も示す。 σ 相は、熱処理前から存在する γ 相の電位とほぼ同等の電位を有しており、両者を電位差から識別することは難しいが、形状やサイズから識別できる。また σ 相は、フレッシュ γ 相より貴な電位を有していることから、 σ 相はフレッシュ γ 相との識別も可能である。以上の結果から、KFMの電位分布像観察で α 、 γ および σ 相、さらにはフレッシュ γ 相をそれぞれ識別できることが実証された。

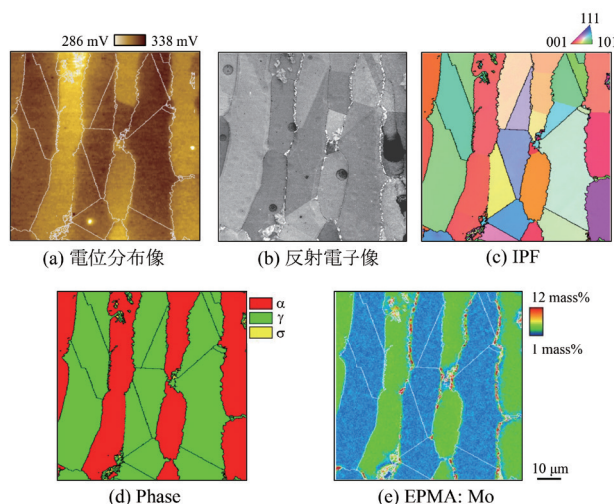


図4 走査範囲80 \times 80 μ mで測定した二相ステンレス鋼の電位分布像(a)、反射電子像(b)、IPFマップ(c)、Phaseマップ(d)およびEPMAマップ(e)

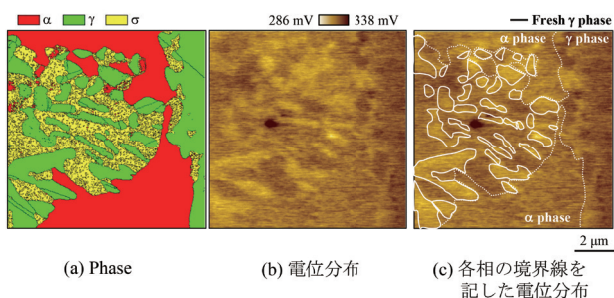


図5 走査範囲10 \times 10 μ mで測定した二相ステンレス鋼のPhaseマップ(a)、電位分布像(b)、各相の境界を記した電位分布像(c)

3.2 Cu含有低合金鋼のKFMによる金属組織評価

上述した二相ステンレス鋼のKFM測定結果より、表面電位分布像で結晶相の違いを識別できることが明らかとなった。そこで、調質後に α 単相となるCu含有低合金鋼を用いて、更なる検討を行った。図6に2%ナイトールエッチング後のQ-T材およびQ-L-T材の金属組織の光学顕微鏡像を示す。エッチング後の組織識別をArakiらの分類⁽¹⁹⁾によって行うと、グラニューパーベイニティックフェライト(α_B)単一組織となる。しかしながら、これ以上の微細な組織の様相の違いを明解に指摘することはできない。

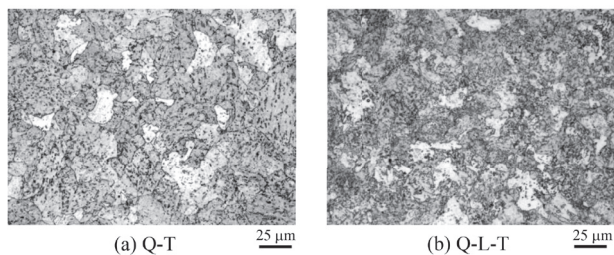


図6 2% ナイタールでエッチングしたCu含有低合金鋼のQ-T材(a)およびQ-L-T材(b)の光学顕微鏡像

まず、Q-L-T材についてKFM観察結果を見る。図7に表面形状像および表面電位分布像を示す。表面形状像では、凸の部分明るく、凹の部分暗くコントラスト付けている。また表面電位分布像では、卑な部分を明るく、貴な部分を暗くコントラスト付けている。形状像と電位分布像を比較すると、試料の表面電位の高低は、その形状(凹凸)とは一致しない。

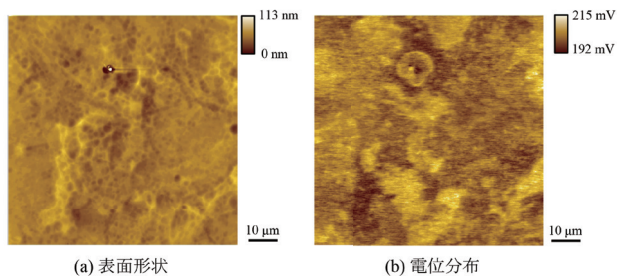


図7 Cu含有低合金鋼Q-L-T材の表面形状像(a)および電位分布像(b)

そこで、この電位分布に対応する金属組織学的因子を把握するために、二次電子像、反射電子像、IQ、IPF、KAMマップおよび元素マップ(Ni)を得て、比較した。図8に走査範囲80×80μmの各像を、図9に走査範囲40×40μmの各像を、表2に各像およびマップと表面電位分布像との関係をまとめた表を示す。なお反射電子像以外の像には、像の比較を容易にするため、EBSD測定から得られた大角境界(方位差 $\geq 15^\circ$)を示している。本結果より、表面電位分布像と相関を認め得る像は、IPFマップおよび元素マップとなる。IPFマップの(001)面は表面電位分布像の電位が貴な領域に、(101)面は卑な領域に概ね対応した。元素マップ(Ni)も電位分布と対応関係があり、図9の高倍率観察ではNiの濃化部と電位が貴の領域が一致した。反射電子像は組成に依って明暗を示すので、電位分布像と強い相関を示すと予想していたが、この対応関係は一般的ではなかった。一方、二次電子像、IQマップおよびKAMマップには電位分布像との対応関係は認められなかった。

これらの結果より、Cu含有低合金鋼において表面電位分布が結晶方位やマトリクス中のマイクロ偏析に起因する元素の濃淡に対応しており、マトリクスの結晶性や局

所はずみには対応しなかった。本結果を基にした金属組織評価へのKFM観察の有用性については、考察においてより詳細に論じることとする。

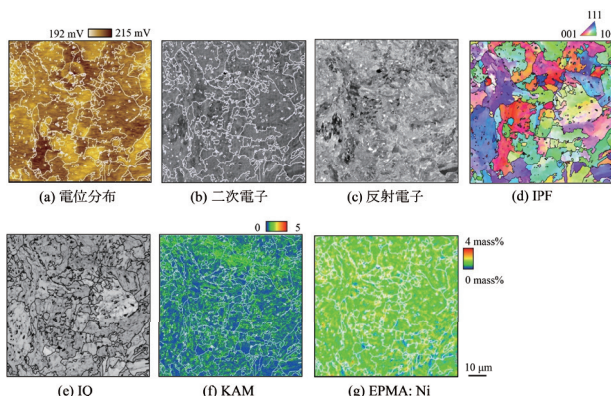


図8 走査範囲80×80μmで測定したCu含有低合金鋼Q-L-T材の電位分布像(a)、二次電子像(b)、反射電子像(c)、IPFマップ(d)、IQマップ(e)、KAMマップ(f)およびEPMAマップ(g)

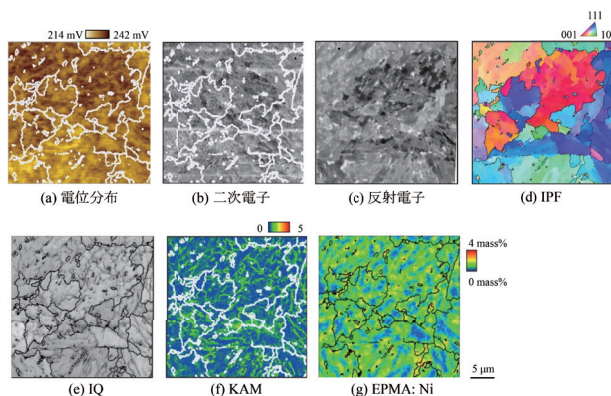


図9 走査範囲40×40μmで測定したCu含有低合金鋼Q-L-T材の電位分布像(a)、二次電子像(b)、反射電子像(c)、IPFマップ(d)、IQマップ(e)、KAMマップ(f)およびEPMAマップ(g)

表2 Cu含有低合金鋼の電位分布像と各種測定像の関係

項目	電位分布像との対応関係	注記
結晶方位(IPF)	有り	(001)面: 高電位 (101)面: 低電位
元素濃化	有り	Ni濃化部: 高電位
二次電子像	無し	-
結晶性(IQ)	無し	-
局所はずみ(KAM)	無し	-

4. 考察

4.1 二相ステンレス鋼の表面電位分布を基にした各相の材料特性

二相ステンレス鋼において σ 相が生成すると材料特性(耐食性、靱性)が低下する^{(13),(14)}が、この σ 相が直接的に材料特性に影響するか否かを議論したケースは少ない。本研究のKFMによる各相の表面電位の測定結果より各相の耐食性および熱的な安定性について考察が可能になる。

図10に α - α 境界に生成した σ 相とフレッシュ γ 相に着目した表面電位分布像および同じ視野の元素マップ(Ni, MoおよびCr)を示す。電位分布像より、 γ 相と σ 相の電位はほぼ同じで、 α 相とフレッシュ γ 相よりも貴であった。また本視野中の α 相とフレッシュ γ 相の電位はほぼ同等であった。一方で、前述した図5の α - γ 相境界に生成したフレッシュ γ 相は、 α 相よりもわずかに電位が卑であったため、二相ステンレス鋼で σ 相を生成した場合フレッシュ γ 相が最も電位が低いと考えられる。 σ 相の生成による耐食性の低下については、 σ 相そのものか、それ以外の因子に σ 相が影響しているかの議

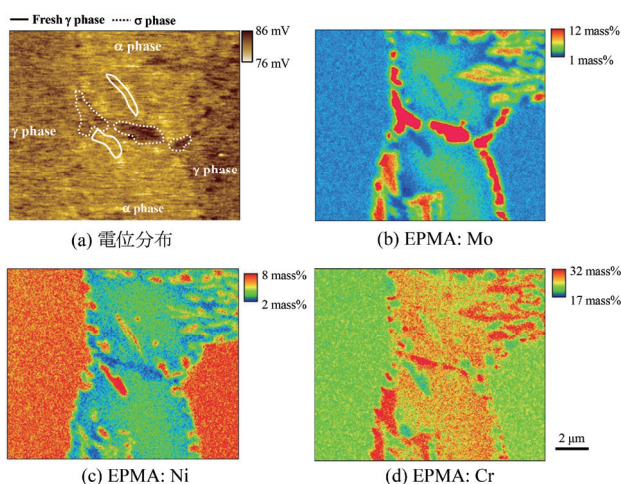


図10 二相ステンレス鋼の α - α 境界に生成した σ 相と Fresh γ 相の電位分布像 (a) および Mo (b)、Ni (c)、Cr (d) のEPMAマップ

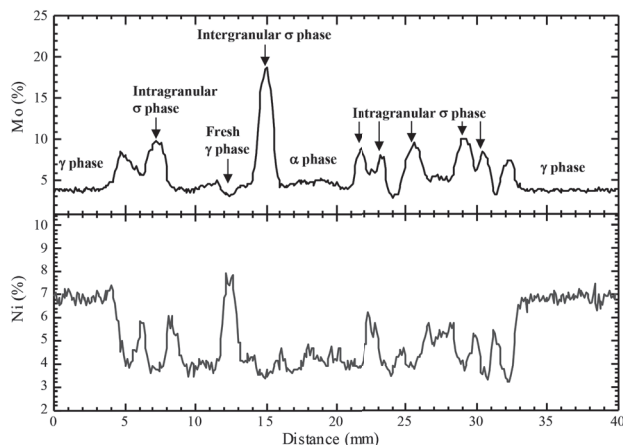


図11 二相ステンレス鋼の σ 相、 γ 相、fresh γ 相、粒内および粒界 σ 相のNiおよびMoのライン分析結果

表3 EPMA ライン分析結果から見積もられた各相のNiおよびCr 当量

Phase	Chemical composition (mass%)							Ni _{eq}	Cr _{eq}
	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo		
α	0.03	0.76	0.96	0.30	4.51	26.55	3.59	5.83	31.29
γ	0.03	0.69	0.98	0.27	7.83	24.14	2.99	9.16	28.16
Fresh γ	0.07	0.66	1.15	0.37	8.73	20.93	2.50	11.41	24.42
Intergranular σ	0.07	1.40	1.04	0.18	4.42	25.90	15.12	7.04	43.12
Intragranular σ	0.03	1.04	1.09	0.14	4.64	27.82	7.25	6.02	36.62

論がたびたびされている^{(20)~(24)}。その中で、橋爪らの報告⁽²⁵⁾によると23%の σ 相が析出しても、耐粒界腐食特性は低下しないことが示されている。本結果より、 α 相またはフレッシュ γ 相よりも σ 相の方が電位が貴となることが明確となり、 σ 相そのものの耐腐食性は熱処理前から存在する γ 相と同等レベルであることが示された。

各相の熱的な安定性は化学組成で決まるが、図10に示したように、各相の化学組成は大きく異なる。そこで、各相を通過するようにEPMAでライン分析を行い、各相の化学組成を測定した。MoおよびNiの分布を図11に、ライン分析により測定した各相の化学組成とCrおよびNi当量を表3に示す。 α - α 境界に生成した σ 相と α - γ 境界に生成した σ 相を区別し、前者は粒内 σ 相、後者は粒界 σ 相と表記した。さらにEPMAは半定量分析手法であり、正確な値とならない。一方で本論文では熱的な安定性を議論しており、可能な限り正しい値を用いるべきである。そこで表3に示した化学組成は、表1に示したバルク材の分析結果を正とし、 α 、 γ 、 σ およびフレッシュ γ 相全てを含んだEPMAマップ分析結果の平均値と表1の分析値を比較して補正し、この補正係数を用いた値を示している。いずれの σ 相もその他の相と比較してSiとMoを多く含んでいたが、特に粒界 σ 相中のMo濃度は極めて多く、その濃度は α 相の約4倍高かった。さらに粒内 σ 相は α 相と同じC濃度(約0.03 mass%)であったのに対し、粒界 σ 相は0.07 mass%とC濃度も高かった。粒界 σ 相と共に生成するフレッシュ γ 相は、Ni濃度が高く、Si、CrおよびMo濃度は低かった。フレッシュ γ 相も粒界 σ 相と同様に、C濃度の上昇が認められた。図12に各相のCrおよびNi当量を基にシェフラー線図⁽²⁶⁾上にプロットした。粒内 σ 相はフェライト領域に位置した。また粒界 σ 相は、Cr当量が48.4であり、本図上にはプロットできないが、フェライト相を形成しやすい化学組成を有すると推定される。一方でフレッシュ γ 相は熱処理前から存在する γ 相よりもフェライト量が低い側にプロットされ、熱処理前から存在する γ 相とは熱的安定性が異なると考えられる。そこで、

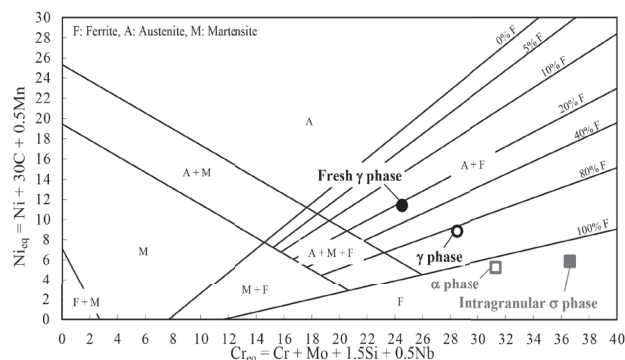


図12 二相ステンレス鋼の各相をプロットしたシェフラー線図⁽²⁶⁾

化学組成から M_s 点を推定する式 (1) を用いて、熱処理前から存在する γ 相と $\alpha - \alpha$ 境界に生成したフレッシュ γ 相の熱的な安定性を調査した。

$$M_s = 521 - 353[\%C] - 22[\%Si] - 24.3[\%Mn] - 7.7[\%Cu] - 17.3[\%Ni] - 25.8[\%Mo] \quad (1)$$

熱処理前から存在する γ 相の M_s 点が 103 K であったのに対して、フレッシュ γ 相の M_s 点は 137 K となり、フレッシュ γ 相の方が 34 K も M_s 点が上昇した。本結果によると、 $\alpha - \alpha$ 境界に生成したフレッシュ γ 相は熱的に不安定な相であると考えられる。

以上の結果から、 σ 相は電位が貴であり、さらには熱的にも安定な相であると推察される。一方で、フレッシュ γ 相は、電位が卑となり、熱処理前から存在する γ 相よりも熱的に不安定となる。したがって、従来報告されている σ 相生成による耐食性の低下は、 σ 相によるものではなく、共に生成するフレッシュ γ 相が主因と推測される。今後、耐食性に及ぼすフレッシュ γ 相の影響度合については更なる検討が必要となるが、KFM による組織評価により、 σ 相自体が直接的に耐食性を左右する因子とはならない明確な証拠が得られたと考えられる。

このような結果は、表面電位差像の取得によって容易に可能であり、複雑な金属組織を評価する方法として表面電位差像の有効性が実証された。

4.2 Cu 含有低合金鋼の表面電位分布を基にした金属組織像の解釈

4.2.1 金属組織像の解釈

図 5 および 6 に示したように、Cu 含有低合金鋼において表面電位分布が結晶方位やマトリクス中のマイクロ偏析に起因する元素の濃淡、さらには M-A などの第二相の成分濃化相に対応する興味深い結果が得られた。これらと表面電位の関係を考察することで、金属組織の本質的な理解を試みた。

本鋼の金属組織 (α_B) での結晶方位と電位分布の関係は (001) 面の電位が高く、(101) 面の電位が低い傾向を示した。金属材料では、同じ物質でも結晶方位面で仕事関数が異なり、結晶方位面の原子数の面密度に起因していることが報告されている⁽²⁷⁾。また黒澤は、選択的腐食技術 (SPEED) 法により、bcc 金属の (101) 面で表面拡散の活性化エネルギーに起因したマイクロファセットピットが現出すると報告している⁽²⁸⁾。つまり、結晶方位と電位の関係は、金属組織の各結晶方位の仕事関数 (面密度) や表面拡散の活性化エネルギーが寄与すると推定される。黒澤の SPEED 法によりピットとして得られる結晶方位面の情報が、KFM を用いることで、より直接的に、か

つより正確な面情報として得られたと推察される。

元素濃化の観点でみると、電位の貴な領域では Ni の濃化が認められた。この関係を明確にするためには、Ni 以外の濃化元素を把握する必要がある。図 13 に EPMA による Q-L-T 材のライン分析結果を示す。Ni 濃化部では、Cu、Cr および Mn も共に濃化しており、これらの濃化元素が電位を上昇させたと考えられる。服部は各種金属単体の仕事関数を、Fe : 4.36 eV、Ni : 4.84 eV、Cu : 4.47 eV、Cr : 4.52 eV および Mn : 3.95 eV と報告している⁽²⁹⁾。金属間化合物を形成した場合には仕事関数と各元素量は単純な比例関係とはならない⁽²⁷⁾ ため、本稿では各相を固溶体と仮定する。電位が貴な領域に濃化した元素の仕事関数は Mn を除いて Fe よりも大きい。この仕事関数の高い Ni、Cu および Cr が濃化することで表面の仕事関数が上昇し、その結果として電位が上昇したと推定される。したがって KFM の電位分布像は、元素の濃化を面情報として表しているものと考えられる。

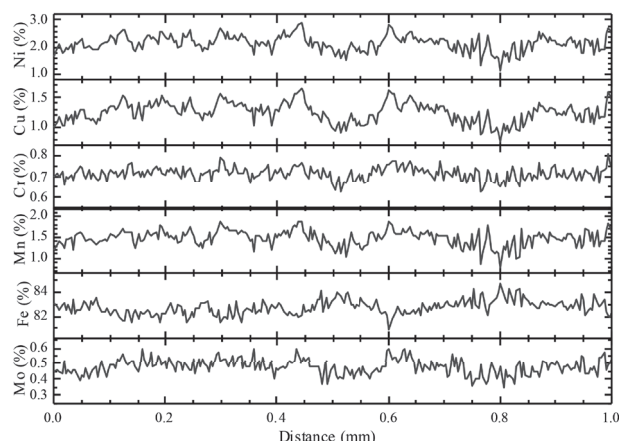


図 13 Cu 含有低合金鋼 Q-L-T 材の Ni、Cu、Cr、Mn、Fe および Mo の EPMA ライン分析結果

反射電子像と電位分布の対応関係は、前述した結晶方位や元素濃化とはやや異なり、部分的に一致している程度であった。この部分的な対応関係を説明するためには、反射電子像の白色の領域が金属組織の何に対応するかを把握する必要がある。そこで、レペラーエッチングによる組織観察を行った。図 14 にエッチング後の二次電子像を示す。参考のため、異なる視野の反射電子像も同図 (b) に示すが、二次電子像で白く浮き出ている相と反射電子像の白色部とサイズや形状で対応しているため、白色領域は L 処理時に生成した M-A と推定される。

M-A は、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態時に C や Mn などのオーステナイト安定化元素が局所的に濃化すると報告されている⁽³⁰⁾。本鋼種においても M-A 中の元素の濃化を確認するために M-A に着目した TEM-EDS 分析を実施した。図 15 に TEM-EDS による Ni、Cu および Mn の元素マッピング結果を示す。M-A には Mn と Ni の濃化が確認され、

図6の電位分布像と反射電子像の白色の第二相の一致は、Niが濃化したM-Aが要因と考えられる。

ここで、なぜ電位分布像とM-Aの一致が部分的となったかを考察してみる。図11に示したレペラーエッチング後の二次電子像と反射電子像を比較すると、その見え方に明確な違いはない。しかしM-Aの生成過程を考慮すると、すべてのM-Aが均一なものになるとは考え難く、各M-Aで成分の濃化度合いに違いがあると考えられる。図16に本鋼のQ-L材の微小押込み硬さの分布を示すが、M-Aが析出していた部分の硬さは4.8~6.4 GPaの範囲を有していた。この結果は、本鋼中に生成したM-Aの成分の濃化度合いの多様さを反映していると考えられる。この多様さゆえ、反射電子像の白色領域が電位分布の貴な領域と完全には一致しないためと推定される。これらの結果を基にすると、電位分布像を用いてM-Aの多様さを明瞭に判別できると考えられる。この多様さの判別ができるKFMは、溶接熱影響部でたびたび問題となるM-Aによる靱性低下に関する組織評価にも適用できる可能性がある。

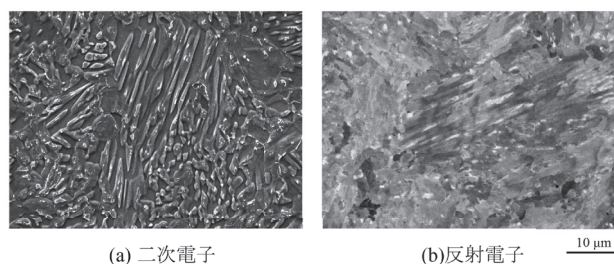


図14 Cu含有低合金鋼Q-L-T材のレペラーエッチング後の二次電子像(a)と反射電子像(b)の比較

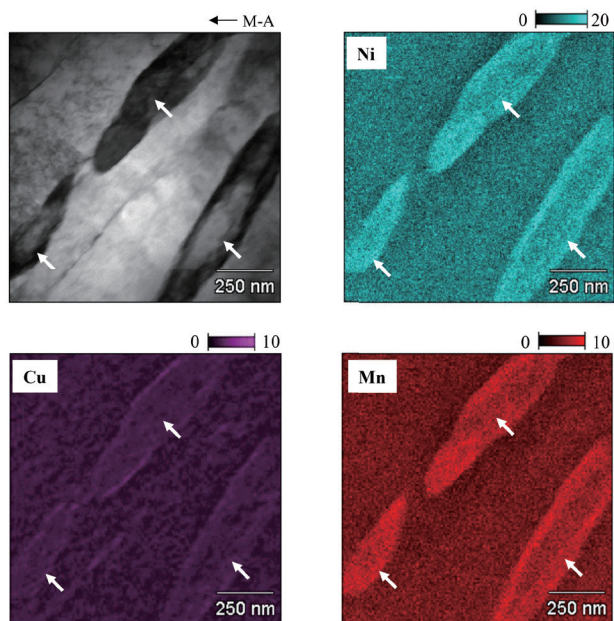


図15 Cu含有低合金鋼に生成したM-AのTEM-EDS分析結果

これらの結果より、表面電位分布像は結晶方位と濃化相を含めた元素の濃淡を総合した、つまりは仕事関数に起因する情報であると推察された。エッチング法においても、仕事関数の差に基因する情報を、腐食性の差により生じる表面凹凸やピットという形で、現出していると言えるが、直接的情報でなく、同一試料であっても前処理やエッチング方法によって見え方がまったく異なる場合があり、誤った組織評価を導く懸念がある。それに対して、表面電位分布像は、金属組織の本質を直接捉えた情報であり、KFMは金属組織評価手法として極めて有益な手法として利用可能である。

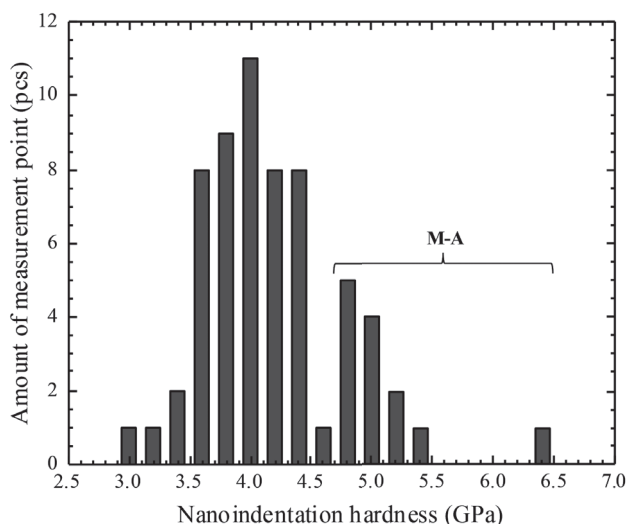


図16 Cu含有低合金鋼Q-L材のナノインデンテーション硬さ分布

4.2.2 表面電位分布と材料特性の関係

表面電位分布像により、エッチングによる観察では分からなかった金属組織の情報が明らかとなったため、改めて材料特性の異なるQ-T材とQ-L-T材を用いて材料特性と金属組織の結びつきについて考察した。表4⁽¹⁵⁾にQ-T材とQ-L-T材の機械的特性を示すが、L処理により強度-靱性バランスが向上することがわかっている。著者らはこれまで、図6に示した従来のエッチング手法(2%ナイトールエッチング)を用いて、材料特性に及ぼす金属組織の影響を調査してきたが、各組織の違いを明確にすることはできていなかった。図17にQ-TとQ-L-T材の電位分布像を示すが、両者で電位分布像は異なり、Q-L-T材の方が明らかに複雑な電位分布像となった。これらの電位分布像から分かることは、Q-L-T材では、①同じ結晶方位を持つ組織単位が複雑な形状となる、②化学成分の濃淡がはっきりと現れる、点である。したがって、L処理により金属組織がより複雑化することが、強度-靱性バランスの向上をもたらすと推測される。表面電位分布像で明確に観察できる金属組織の複雑化は、エッチング法では追従できないので、複雑な金属組織と

特性の関係を考察するために表面電位差像は極めて有用な金属組織評価法であることが実証された。

表4 Cu含有低合金鋼Q-T材およびQ-L-T材の機械的特性の比較⁽¹⁵⁾

	0.2%Y.S. (MPa)	T.S. (MPa)	El. (%)	R.A. (%)	Y.R. (-)	FATT (K)
Q-T	640	729	28	76	0.88	233
Q-L-T	569	726	27	75	0.78	193

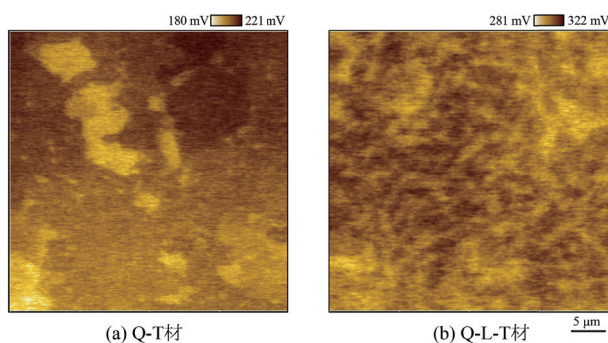


図17 Cu含有低合金鋼Q-T材およびQ-L-T材の電位分布像の比較

5. 結 言

二相ステンレス鋼およびCu添加低合金鋼を対象に、金属組織評価へのKFMの有用性を調査し、金属組織の本質について考察した。さらに得られた結果から二相ステンレス鋼では耐食性に及ぼす σ 相の影響について、Cu含有低合金鋼では強度-靱性バランスと組織の関係も考察した。結論を以下に示す。

- (1) KFMは σ 相を意図的に生成させた二相ステンレス鋼の α 相、 γ 相および σ 相、さらにフレッシュ相を明確に識別することができる。
- (2) 各相の表面電位を比較すると、熱処理前から存在した γ 相と σ 相がほぼ同等で高く、次いで α 相、最も低い相は σ 相と共に生成するフレッシュ γ 相であった。本結果より、 σ 相生成による耐食性の低下は、 σ 相自体ではなく、フレッシュ γ 相が原因となると推察される。
- (3) EPMAより得られた各相の化学組成から、熱的な安定性を算出すると、フレッシュ γ 相が最も不安定な相と推定される。
- (4) Cu含有低合金鋼を対象としたKFMから得られる表面電位分布と相関を有する金属組織の情報は、結晶方位(IPFマップ)、元素の濃淡(元素マップ)および組成濃化相(反射電子像)であった。
- (5) 結晶方位や合金元素は、金属表面の仕事関数に関連する因子であり、KFMはこの仕事関数を電位分布として面情報で直接的に示す手法である。この仕事関数が、金属組織の本質であり、金属組織評価をする上でKFMは重要である。

- (6) KFMによるCu含有低合金鋼のQ-T材およびQ-L-T材の組織評価より、Q-L-T材の方がQ-T材と比較して、表面電位分布が非常に複雑となる。これはL処理による結晶方位や組成の濃淡の変化に起因すると推定され、この電位分布の違いが材料特性(強度-靱性バランス)の違いを示すと考えられる。

なお、本論文は CC BY-NC-ND 4.0 に準拠し、鉄と鋼 Vol. 106 (2020), No. 1, pp.39-49⁽³¹⁾に掲載された論文を転載したものである。

参 考 文 献

- (1) G. Petzow 著, 松村 源太郎訳: 金属エッチング技術, アグネ (1972)
- (2) 腐食防食協会編: 腐食・防食ハンドブック, 丸善 (2000)
- (3) 牧正志, 田村今男: “ラスマルテンサイトの形態と内部微視組織”, 鉄と鋼, Vol. 67 (1981) No. 7, p. 852
- (4) 井川博, 大重広明, 田上豊明: “高張力鋼溶接熱影響部に生成される島状組織に関する研究”, 溶接学会誌, Vol. 49 (1980) No.7, p. 467
- (5) Y. Martin, D. W. Abraham and H. K. Wickramasinghe: “High-resolution capacitance measurement and potentiometry by force microscopy”, Appl. Phys. Lett., Vol. 52 (1988), p. 1103
- (6) M. Tanimoto and O. Vatel: “Kelvin probe force microscopy for characterization of semiconductor devices and processes”, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 14 (1996), p. 1547
- (7) P. Schmutz and G. S. Frankel: “Characterization of AA2024T3 by Scanning Kelvin Probe Force Microscopy”, J. Electrochem. Soc., Vol. 145 (1998), p. 2285
- (8) Y. Miyato, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “Local Surface Potential Measurements of Carbon Nanotube FETs by Kelvin Probe Force Microscopy” Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 44 (2005) No. 4A, p. 1633
- (9) 升田博之: “KFMを用いた金属表面の腐食反応の解析”, 表面化学, Vol. 18 (1997) No.2, p. 72
- (10) H. Masuda: “SKFM observation of SCC on SUS304 stainless steel”, Corros. Sci., Vol. 49 (2007) Issue 1, p. 120
- (11) 升田博之: “ケルビンフォース顕微鏡を用いた金属表面の腐食反応の解析”, 表面化学, Vol. 22 (2001) No. 5, p. 282

- (12) 日本溶接協会 化学機械溶接研究委員会二相ステンレス鋼溶接小委員会編：二相ステンレス鋼の溶接施工ガイドライン，日本溶接協会 (2017)
- (13) 中出且之，大江一之，黒田敏雄：“二相ステンレス鋼溶接金属の再加熱による σ 相の析出挙動”，溶接学会論文集，Vol. 19 (2001)No.1, p. 92
- (14) 大坪宏，野原清彦，中沢正敏：“二相ステンレス鋼の衝撃特性”，材料とプロセス，S482 (1985)，p. 196
- (15) 本間祐太，橋邦彦，佐々木元，大川琢哉，長井寿：“Cu添加低合金鋼の機械的特性に及ぼす二相域焼入れの影響”，鉄と鋼，Vol. 103 (2017) No.10, p. 579
- (16) 日本鉄鋼協会 基礎研究会 ベイナイト調査研究部会編：鋼のベイナイト写真集 -1, p.156, 日本鉄鋼協会 (1992)
- (17) F. S. Lepera：“Improved Etching Technique to Emphasize Martensite and Bainite in High-Strength Dual-Phase Steel” J. Met., Vol. 32 (1980), p. 38
- (18) 小畑英一，伊藤一夫，飯久保知人：“二相ステンレス鋼における σ 相析出挙動”，電気製鋼，Vol. 49 (1978) No. 4, p. 242
- (19) 荒木透，榎本正人，柴田浩司：“低炭素のベイナイト的変態組織の問題点”，鉄と鋼，Vol. 77 (1991) No.10, p. 1544
- (20) G. Herbsleb and P. Schwaab：“Precipitation of intermetallic compounds, nitrides and carbides in AF 22 duplex steel and their influence on corrosion behaviour in acids” *Proc. of Duplex Stainless Steels '82*, (1982), p. 15
- (22) K. Ravindranath and S. N. Malhotra：“Influence of aging on intergranular corrosion of a 25% chromium-5% nickel duplex stainless steel” *Corrosion*, Vol. 50 (1944)Issue 4, p. 318
- (23) J. J. Heger and J. L. Hamilton：“Effect of Minor Constituents on the intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steels” *Corrosion*, Vol. 11 (1955) Issue 11, p. 22
- (24) 金子道郎，阿部征三郎：“高酸化性硝酸溶液中における316L 鋼の粒界腐食性に及ぼす金属間化合物の粒界析出の影響”，材料と環境，Vol. 42 (1993) No.11, p. 700
- (25) 橋爪修司，佐藤馨，本田正春，正村克身，酒井潤一，松島巖：“二相系ステンレス鋼の耐食性に与えるシグマ相の影響”，材料と環境，Vol. 45 (1996) No. 2, p. 83
- (26) A. L. Schaeffler：“Constitution Diagram for Stainless Steel Weld Metal”. *Met. Prog.*, Vol. 56 (1949)No.11, p. 680
- (27) 吉武道子：“仕事関数の成り立ち，調整法とバンドアライメント”，表面化学，Vol. 29 (2008) No.2, p. 64
- (28) 黒沢文夫：“選択的腐食技術 (SPEED 法) について”，防食技術，Vol. 37 (1988) No. 12, p. 776
- (29) 服部浩彦：“金属の表面電位と塗膜の付着性” 金属表面技術，Vol. 8 (1957) No. 5, p. 168
- (30) 遠藤茂：“低合金鋼に生成する島状マルテンサイトの組成および体積分率に及ぼす熱処理条件の影響”，鉄と鋼，Vol. 84 (1998) No. 4, p. 297
- (31) 本間祐太，佐々木元，橋邦彦，升田博之，早川正夫，長井寿：“鉄鋼材料の金属組織評価におけるケルビンフォース顕微鏡の応用”，鉄と鋼，Vol. 106 (2020) No. 1, p. 39