

SANSの産業利用について

－期待と課題－

(株)コベルコ科研
笹川 薫

講演内容

1. はじめに・・・金属材料中のナノ組織評価
2. SANSへの期待と課題
3. 事例紹介・・・SANSによるナノ組織評価
 - 熱間加工工具鋼のSANS、TEM、XRDによるナノ組織評価

金属材料のナノ組織評価

1. 実用金属材料の特徴

- ・金属材料は、半導体やセラミクスと比べて、組織が極めて複雑かつ非周期的である。
- ・金属材料は、ミクロの結晶粒から構成される多結晶組織であり、多くは、二つ以上の相から構成される。
- ・金属材料の力学特性や磁気特性は、複雑な微細組織によって大きく変化することから、相変態や再結晶などによる微細組織の制御が利用される。

2. 微細組織の制御

- ・金属材料は、急速冷却や強加工法などのプロセス条件により、微細組織をナノスケールで制御することにより、従来より優れた力学特性や磁気特性を有する新たな材料の開発が進められている。

金属材料のナノ組織評価

3. 微細組織の解析

- 金属材料の特性を向上させるため、材料の機械特性や磁気特性と材料の組織との関係を定量的に調べることが求められている。
- 金属材料高機能化は組織の微細化の進展によりもたらされ、その解析には、最先端の手法が必要となっている。
- 金属材料のナノレベルの組織を定量的に評価する手法として、主として透過電子顕微鏡や3次元アトムプローブなどが用いられているが、これらは局所的な分析手法であり、マクロサイズのテストピースで計測される機械特性との相関をより高い精度で調べるにはマクロ領域を対象とする評価手法が必要である。
- このような要求に応える手法として、X線や中性子による小角散乱法がある。

SANSへの期待

- 金属材料においては、析出物・介在物のサイズ分布調査のニーズが多い。
- 析出物・介在物のサイズ分布調査にはSEM、TEM等が用いられるが、TEMでも評価が難しい数ナノメートル以下のサイズの析出物の定量的評価ニーズが増大している。
- このような目的には、X線小角散乱(Spring-8)や、中性子小角散乱が適している。
- さらに、熱処理中の析出物・介在物の消失・生成挙動のその場観察に、透過能が大きい中性子小角散乱を用いることが可能になることを期待している。

SANS利用の課題

施設利用

- マシンタイムが限られている。
- 日程調整の自由度が少ない。

当方の課題

- 現状においては、精度の高い詳細な解析には、小角散乱の解析専門家のサポートが必要。

事例紹介

SANS、TEM、XRDによる工具鋼の過時効挙動調査

On the overaging behaviour of tool steel X38 CrMoV 5-3

Michael Bischof^{a,*}, Peter Staron^b, Devrim Caliskanoglu^c,
Harald Leitner^a, Christina Scheu^a, Helmut Clemens^a

Materials Science and Engineering A 472 (2008) 148–156

- 熱間加工工具鋼は、高温で高強度が必要。
- 熱疲労や軟化により工具寿命が短くなる。
- この原因を明らかにするため、通常の焼き戻し温度(530°C–620°C)より高い温度(650°C–680°C)で処理(過時効)したときのナノ組織の変化を調査。
- 過時効により、析出物の種類、サイズ分布、体積分率等がどのように変化するかを、SANS、TEM、XRD等により調査。

Introduction-1

- 工具鋼は通常使われる完全熱処理条件（油焼入れし、 530°C — 620°C で多段焼入れ）でオーステナイト化される。
- この状態で、工具鋼は少量の大きな一次炭化物とナノメートルサイズの二次硬化炭化物を含む。
- この一次炭化物はオーステナイト化の際に溶解温度直下にするこことによって溶解させないようにしており、オーステナイト粒の制御できない成長を避けるために必要である。
- ナノメートルサイズの二次硬化炭化物は MC （ディスク状）と M_2C （針状）があり、これらは熱間加工鋼の熱安定性に寄与し、大きな強度と適度な延性をもたらすと考えられている。
- これら二次硬化炭化物の量は工具鋼の合金化条件と熱処理条件によって大きく変化する。
- 工具として高温条件で使用中に、これらの二次硬化炭化物は粗大化する。
- とくに、 M_2C タイプの二次硬化炭化物はここで扱う工具鋼の合金系において準安定であるため、溶解して M_6C や M_{23}C_6 などの炭化物を生じやすくと考えられている。

Introduction-2

- 工具鋼を650°C－680°Cで過時効することによって生じた析出物の種類や分散状態を、TEM、TEM-EELS、XRD、およびSANSによって調べた。
- これらの手法は、ナノメートルサイズまで粒子を直接観察できること(TEM、TEM-EELS)と、大きな分析領域ゆえに統計的妥当性が高いこと(XRD、SANS)から、相補的に用いるために選んだ。

過時効(overaging)とは、

硬さ、強さなどの性質が最高になる温度と時間よりも高い温度又は長い時間で起こる時効

試験材料

Table 1

Chemical composition of the hot-work tool steel X38 CrMoV 5-3

	C	Cr	Mo	V	Si	Mn	Ni	Fe
wt. %	0.38	4.79	2.78	0.62	0.40	0.33	0.18	90.52
at. %	1.71	5.10	1.59	0.62	0.79	0.33	0.17	89.69

Table 2

Nomenclature and hardness of the samples used in this study

Sample	Heat treatment	Hardness (HV3)
1 硬化 焼戻し	Hardened: 50 min/1060 °C + oil quenching; tempered: 1 h/550 °C + 2 h/610 °C 焼入れ	553 (7)
2 過時効	Overaged, 2 h/650 °C	409 (4)
3	Overaged, 24 h/650 °C	293 (8)
4	Overaged, 24 h/680 °C	265 (4)

Samples 2–4 were tempered like sample 1 prior to overaging. Values in brackets are standard deviations.

評価手法

透過電子顕微鏡(TEM)

1. 明視野による形状観察

- ・炭化物、窒化物、酸化物などの析出物は、一般に、平均原子番号が下がるので明るく写る。
- ・回折コントラストによる明暗、マトリックスと析出物・介在物の平均原子番号の類似・逆転などのために、析出物・介在物の識別ができない場合がある。

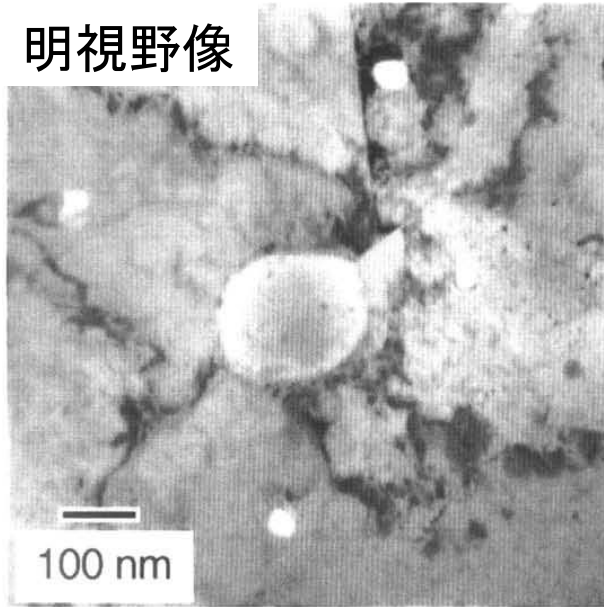
2. EDX、EELS、HAADF等による組成、元素マッピング

- ・C、N、Oなどの元素マッピング、粒子毎の組成分析等により、明視野で識別できない析出物・介在物も形状観察や化合物の同定が可能になる。
- ・これも、数nmレベル以下になると、形状観察も化合物の識別も困難になる。

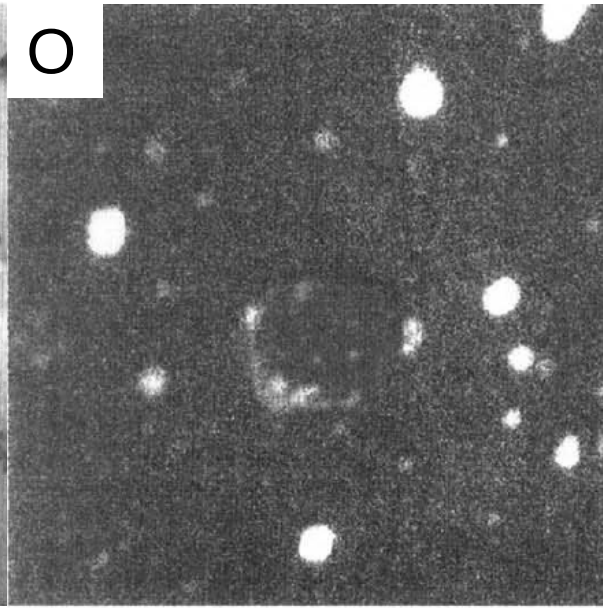
3. 観察範囲が狭い！

明視野像とTEM-EELSマッピング例(別の材料系)

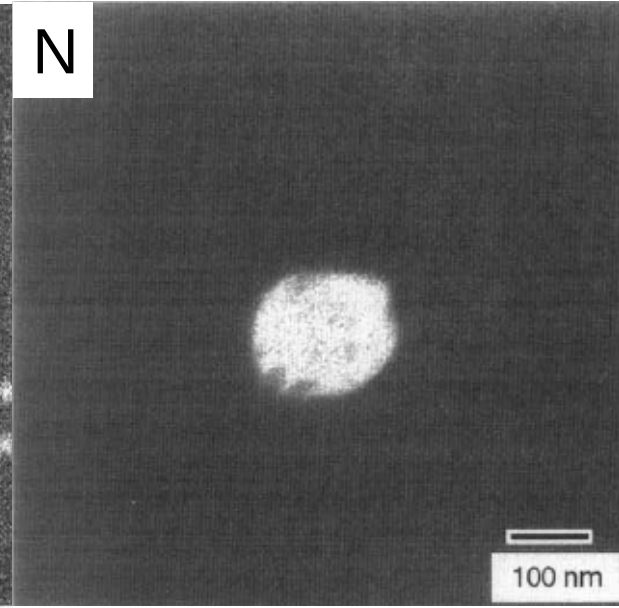
明視野像



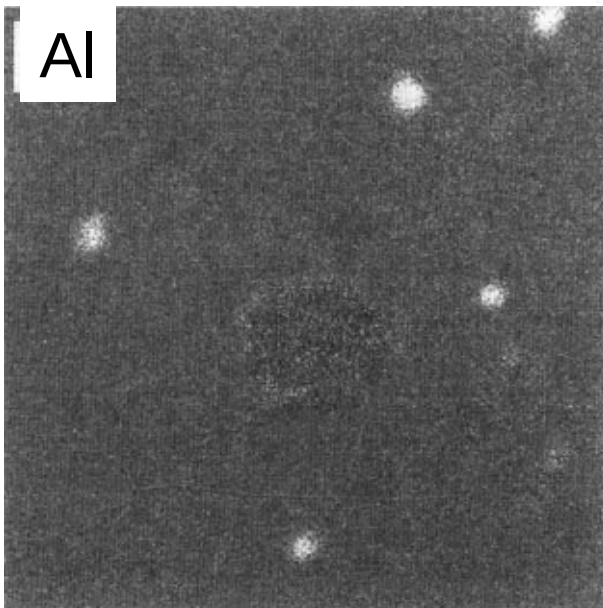
O



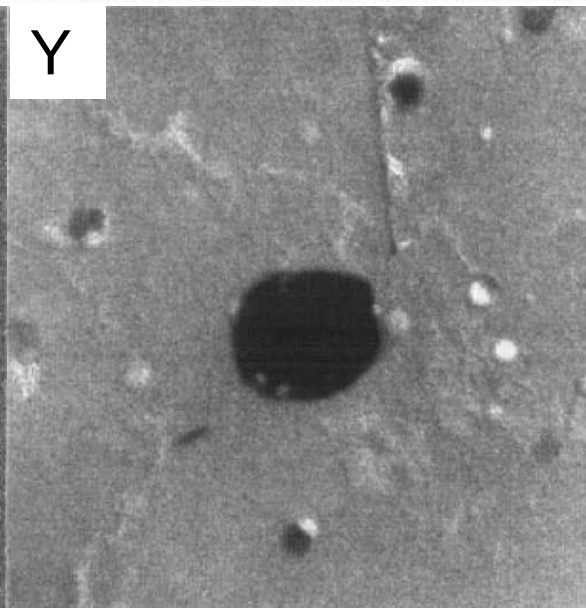
N



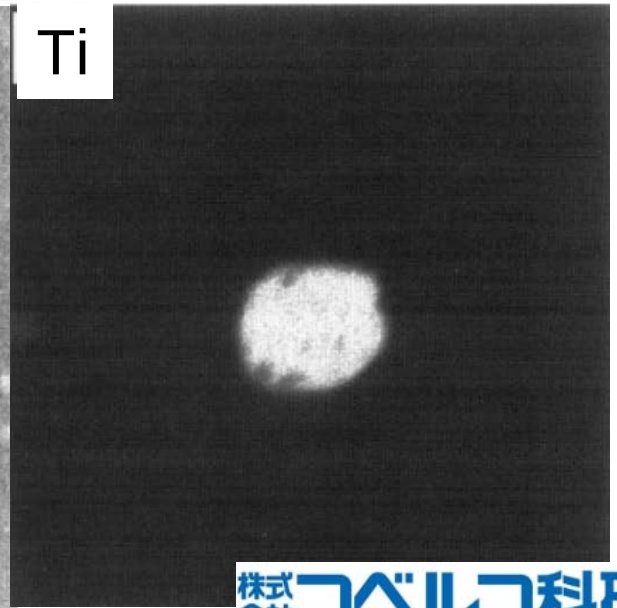
Al



Y



Ti



明視野像による析出物の観察

- ・650°C2時間処理では、一次炭化物が元のオーステナイト粒界に存在する
- ・650°C24時間処理では、マルテンサイトが球状フェライトに変化し、粗大化した炭化物がフェライト中に存在する。

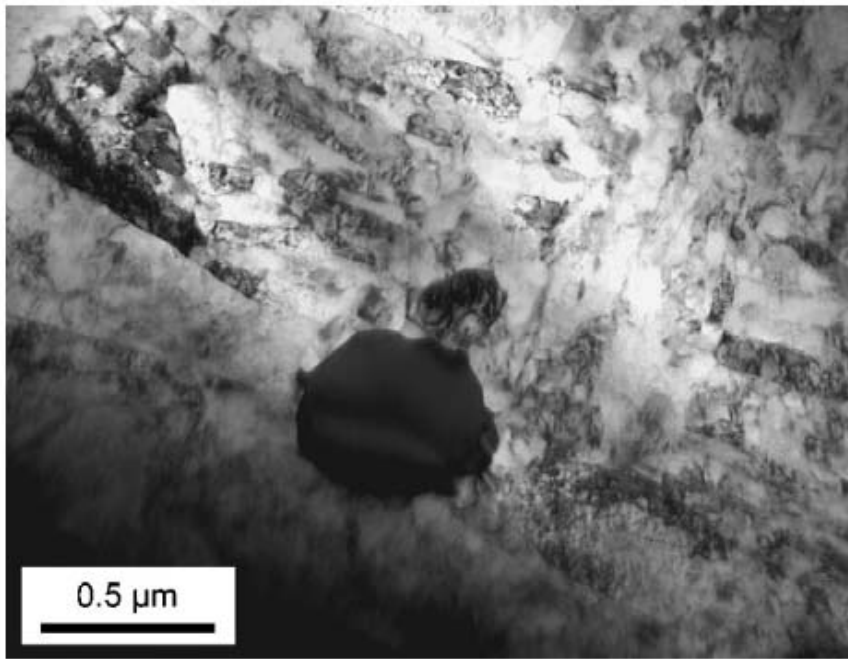


Fig. 4. Bright-field TEM image showing the martensitic matrix of sample 2. A primary M_6C carbide of typical size is located on a former austenite grain boundary.

650 °C、2 h

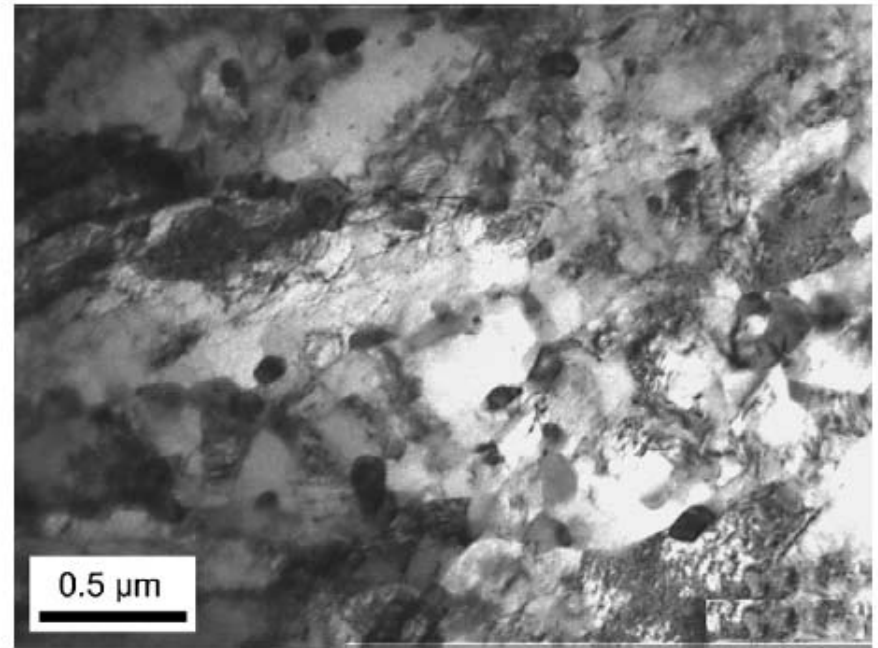


Fig. 6. TEM bright-field image of sample 3. Note the wide conversion of former martensite to globular ferrite. Coarse secondary carbides of type M_6C and $M_{23}C_6$ are embedded into the ferritic matrix.

650 °C、24 h

EELS像による析出物の観察

Feのマッピング像: 暗いコントラストが析出物

650 °C、2 h

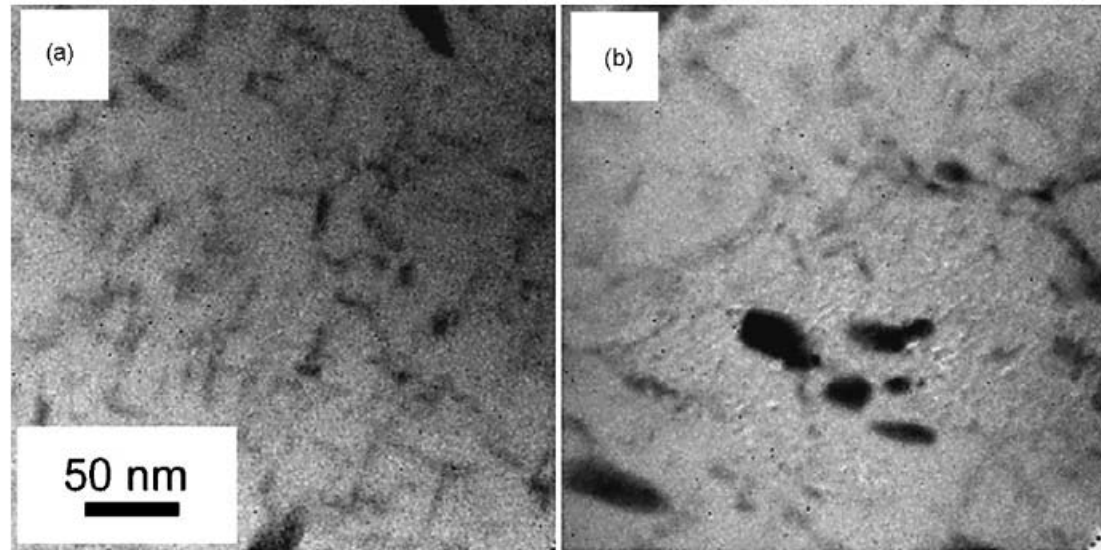


Fig. 3. Fe jump-ratio image (EFTEM) of sample 2 showing: (a) M_2C carbides and (b) coarse M_2C (elongated) and $M_{23}C_6$ carbides (globular).

650 °C、24 h

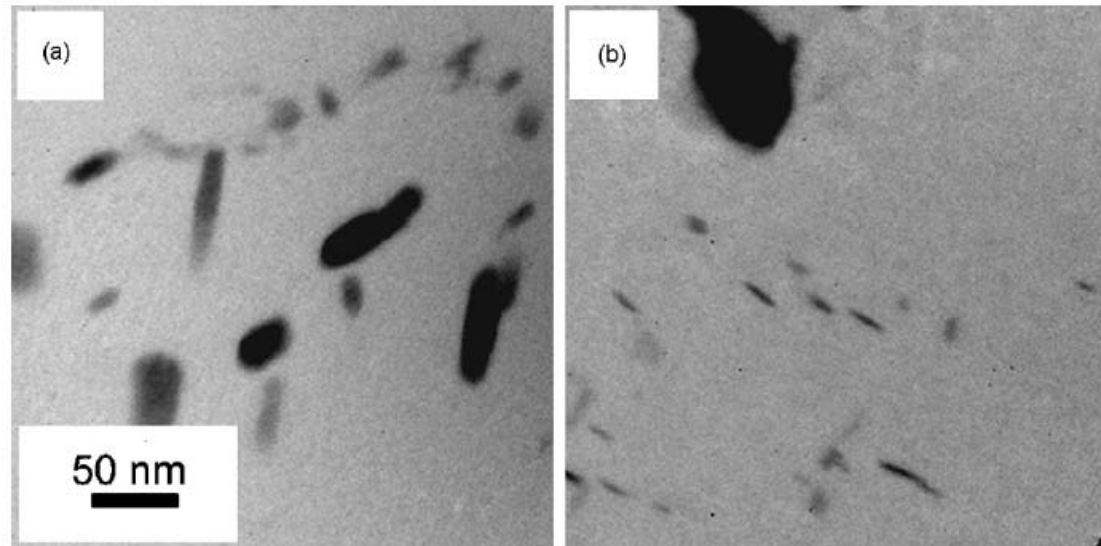


Fig. 8. Fe jump-ratio image (EFTEM) of sample 3: (a) relatively coarse M_2C carbides and (b) fine MC carbides and a large $M_{23}C_6$ carbide.

SANSとTEMによる析出物のサイズ分布

- ・650°C2時間時効材中の二次硬化ナノ析出物はTEMでは観察できない。
- ・650°C24時間時効材中の二次硬化ナノ析出物はコントラストが明瞭になったため多くカウントされている。
- ・TEMは数密度分布、SANSは体積密度分布で示されている。

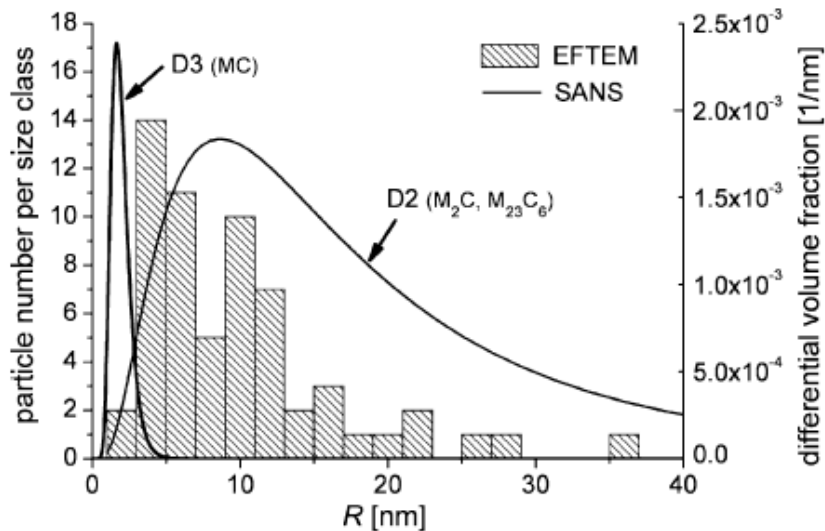


Fig. 5. Particle size distribution of sample 2 as derived from EFTEM (histogram) and SANS analyses (curves). Details regarding distributions D2 and D3 are given in Table 3. D1 (primary carbides) is not shown due to scaling reasons. For a definition of R see text.

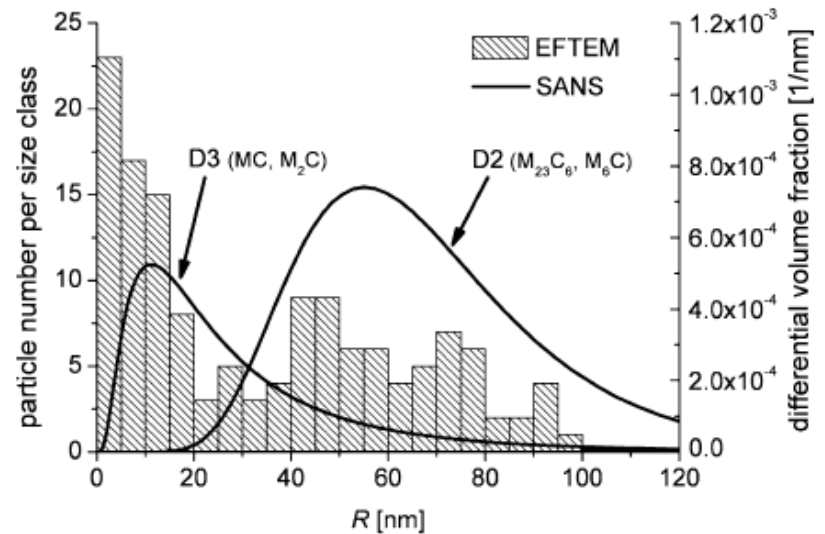


Fig. 7. Particle size distribution as derived from EFTEM (histogram) and SANS analyses (curves). Details regarding distributions D2 and D3 are given in Table 3. D1 (primary carbides) is not shown due to scaling reasons.

XRDとTEM-EDSによる析出物の同定と変化

- ・二次硬化ナノ析出物(MCやM₂C)は明瞭には検出されていない。
- ・過時効処理によりM₆CやM₂₃C₆が増えている。

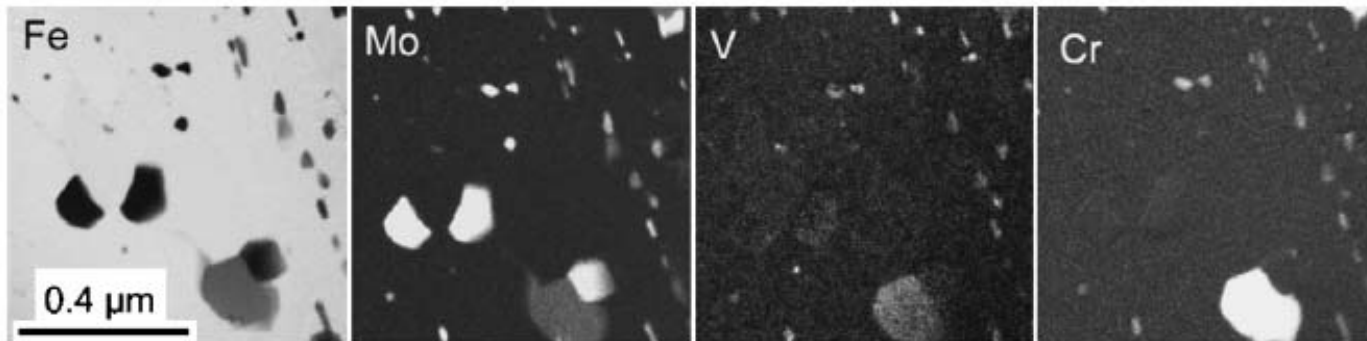
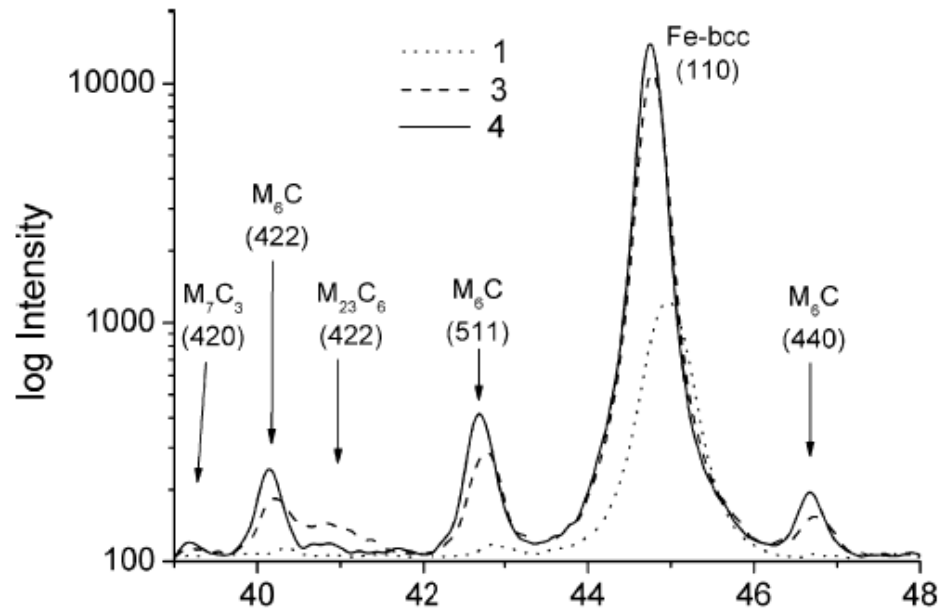


Fig. 10. Elemental maps of the elements Fe, Mo, V and Cr showing the same sample area. Very coarse M₆C (Mo-rich) and M₂₃C₆ or M₇C₃ (Cr-rich) carbides are clearly visible. The smaller carbides are also M₆C and M₂₃C₆.

最後に

SANSは、ミリサイズの領域において、サブナノメートルからミクロンレベルまで、3桁以上の異なるサイズの粒子について、サイズ分布を定量的に調べることが可能であることから、機械特性のような測定結果との比較が容易である。

ボタン1つで、測定データから即座にサイズ分布に変換されることを期待します。

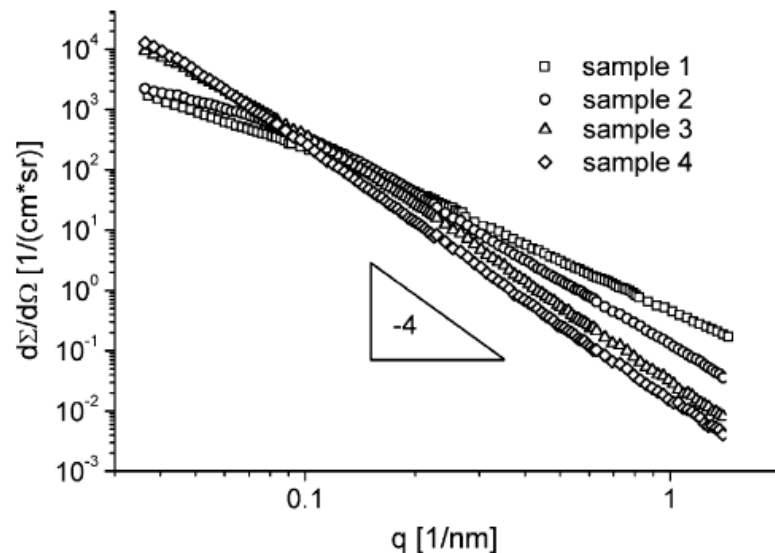


Fig. 1. Measured magnetic scattering curves of samples 1–4. For material conditions see Table 2.

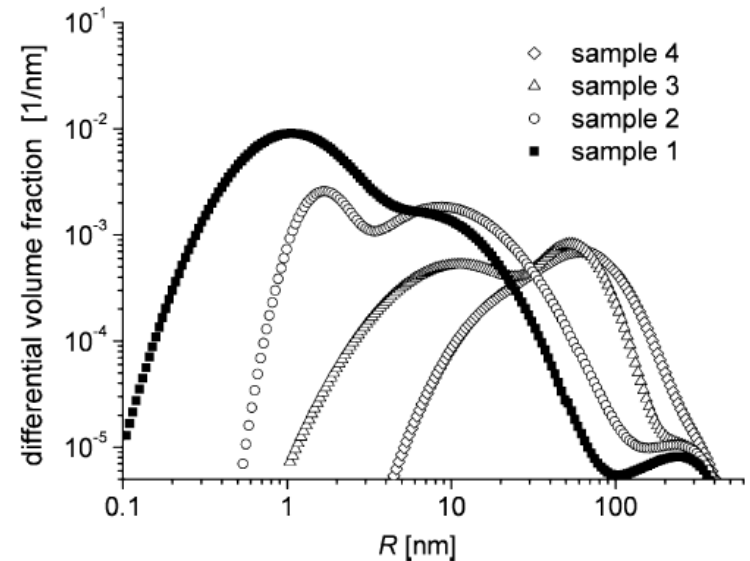


Fig. 2. Comparison of the particle size distributions of samples 1–4 as derived from fitting the scattering curves displayed in Fig. 1.