

# 鉄の可能性を拓く 解析技術 (2)

鉄鋼材料における解析の第一の役割は、鋼材の機能や状態を支配する理屈（法則性、事象を支配するルール）を導き出し、鋼材機能や製造プロセスを改善・開発することにある。シリーズ2回目は、「鉄を視る」をテーマに、鉄鋼材料解析の最前線で活躍する顕微鏡の世界にスポットを当て、代表的技術の概要と、鋼材開発における具体的な活用事例を紹介する。

## 「光学」から「電子」へと進化した顕微鏡技術

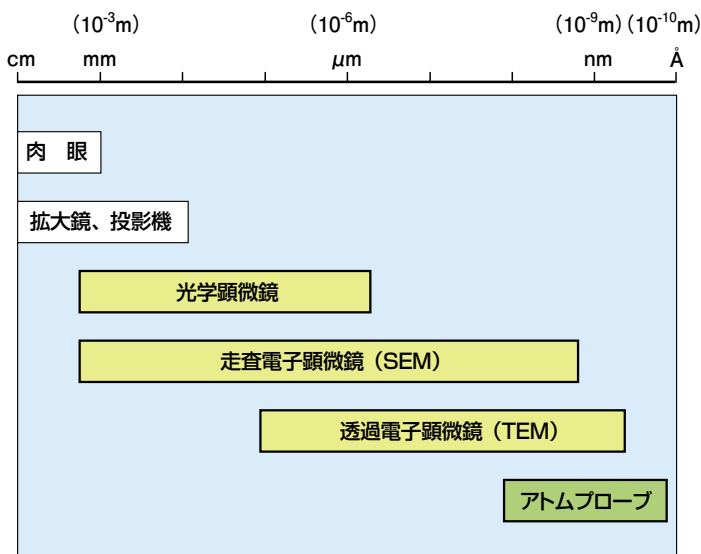
鉄鋼業界で使われる代表的な顕微鏡は、倍率の低い順に「光学顕微鏡」「走査電子顕微鏡」「透過電子顕微鏡」の3つがある(図1)。

現在の光学顕微鏡の原型となる顕微鏡は16世紀に発明され、19世紀になって急速に発達した。光学顕微鏡には、小中学校の授業でも使われる「透過型顕微鏡(※1)」と「反射型顕微鏡」があるが、可視光を通さない鉄鋼材料の解析には後者が使われている。通常、鋼材試料の表面をエッチング(腐食処理)して材料組織を反映する微細な凹凸をつけた試料表面に可視光を当て、浮かび上がった像(反射像)を2枚のレンズ越しに拡大して観察する(図2)。その倍率は500~1,000倍で、分解能の理論的境界は約0.2ミクロンだ。

光学顕微鏡の登場後、長い歳月を経て、さらに微細な構造を観察する目的で1930年代に発明された技術が「電子顕微鏡」だ。可視光に頼らないこの技術は「走査電子顕微鏡(以下SEM)」と「透過電子顕微鏡(以下TEM)」に大別される。

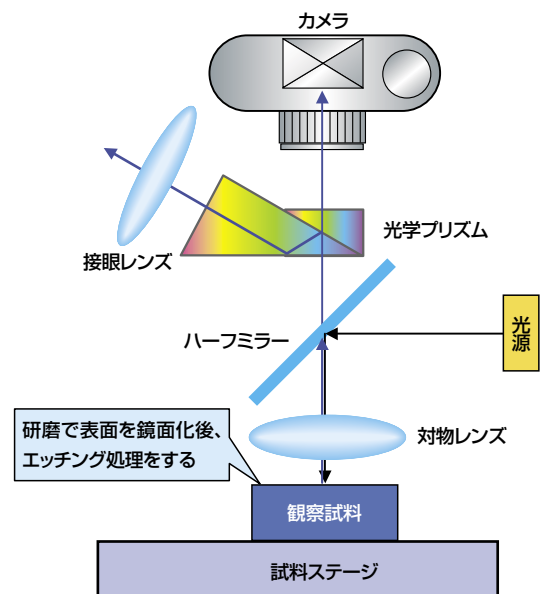
SEMは、試料表面を観察する技術で、電子線ビームにより試料表面を連続的に走査(照射位置をずらす)したと

### 顕微鏡の適用範囲



複数の顕微鏡を併用することで、ミリメートルのレベルから原子レベルまで観察することができる。

図1 反射型光学顕微鏡の基本的な仕組み



可視光を透過しない鉄鋼材料の観察には反射型の光学顕微鏡が利用される。

※1 透過型顕微鏡：ガラス片の上に試料を載せて、鏡に反射させた可視光を下から照射して透過光を観察する顕微鏡

きに生まれる2次電子や反射電子を検出し、画像化することで観察対象の情報を得る(図3)。鋼材では表面の凹凸や結晶の種類・密度、それらを構成する原子の違いなどにより電子の検出強度が異なり、画像にコントラストがつくため、表面形状や材料組織の状態を観察できる。また、特性エックス線(※2)を検出する元素分析機能を使って、試料表層のどの位置にどのような元素がどの程度存在するのかも分析できる。最新装置の分解能は0.002マイクロメートル(2ナノメートル)以下だ。

## 分解能はナノレベル、 原子の世界に到達

TEMの原理は、透過型の光学顕微鏡とよく似ている。反射鏡(可視光源)の代わりに電子銃を、可視光線の代わりに電子線を、光学レンズの代わりに電磁石で電子線を曲げる磁界レンズを利用し、観察試料を透過した電子線を拡大して観察する(写真1)(前号本企画参照)。

物質の密度や原子の種類によって異なる電子透過量(透過率)の違いから拡大画像には2次元的なコントラスト(濃淡)がつく。例えば、鋼材試料の中に電子線を透過しやすい酸化物などの微小な粒子があるとそこが明るく見え、鉄ではない他の物質がその場所にあることがわかる。また、「電子エネルギー損失分光器(EELS)」(前号本企画参照)

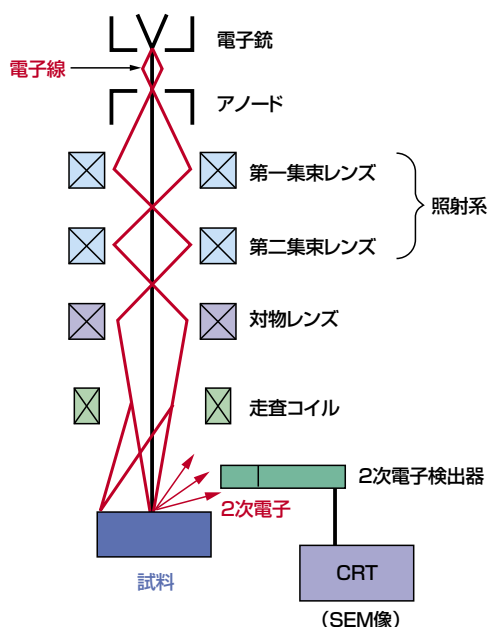
などの元素分析機能により、元素の種類と量(組成)を知ることができ、さらに、電子線の散乱・干渉現象を利用した「電子線回折」で得られる情報から、原子配列や結晶構造を解明することができる。最近では、0.1ナノメートル(1オングストローム)の空間分解能を持つTEMが開発されている。SEMとの機能的な比較では、分解能でTEMが優れるが、SEMは塊状試料の観察ができ、観察領域が広く、汎用性が高い。

吟味された観察箇所に対して、このような各種のTEM要素技術を適用し、複数の分析情報をうまく組み合わせることによって、例えば、結晶粒の中、あるいは粒界(結晶同士の境界)にどんな析出物粒子があり、鉄がどのような状態(温度変化など)にあるときにその析出物が生まれるのかなど、鋼材中で起こる現象の全体像を初めて正しく解釈することができる。

また、最近ではごく微小の析出物が鋼材特性に影響を与えるケースがあるため、新日鉄では新しい観察技術として「3次元アトムプローブ」(前号本企画参照)を活用している。同技術は針状試料に電圧をかけて、電界蒸発したイオンの放出位置と質量を測定して試料先端部の空間的原子配列を分析する技術だ(分解能0.2ナノメートル以下)。最大の特徴は、文字通り、原子1個ずつを分析できることにあり、組成分析の精度がきわめて高い。鉄鋼業界での3次元アトムプローブの活用で新日鉄は群を抜いて先行している。

### 走査電子顕微鏡(SEM)の仕組み

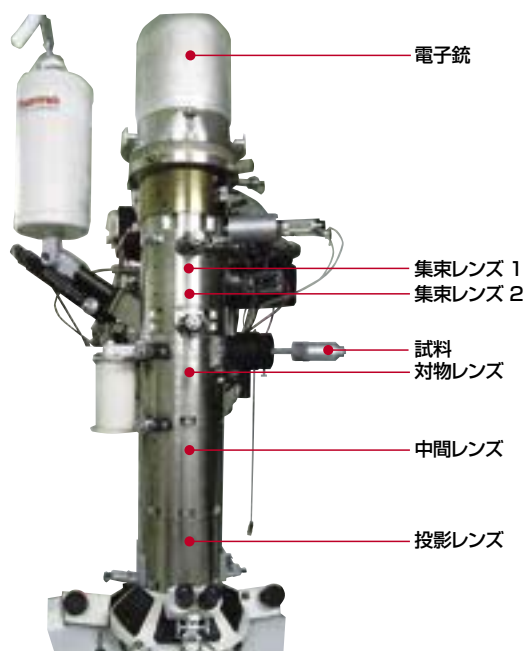
図3



SEMは、試料表面の一定領域を電子線でくまなく走査することで画像を得る。

### 透過電子顕微鏡(TEM)外観

写真1



TEMは、試料を透過した電子線を拡大・結像させて画像を得る。

※2 特性エックス線：原子が電子線などを吸収したときに発生する、その原子(元素)特有の波長を持つエックス線

## 最先端の解析手法を支える 高度な試料作製技術

これまで紹介した顕微鏡技術の機能を最大限に発揮させるためには、観察対象となる試料の作製技術が重要だ。鋼材解析では、通常、適当なサイズに切断した試料をまず光学顕微鏡で観察してどの部分を深く観察すればよいのかを見極め、次にSEM、さらにはTEMを使って詳細なマイクロ解析を行う。

TEMでは、電子線が透過するよう、試料の厚さを0.2マイクロメートル以下にする必要がある。従来からのオーソドックスなTEM用試料作製技術としては、研磨加工などによってある程度薄くした試料にイオンビームを照射(イオンミリング)して試料中央部に孔ができる程度まで全体的にさらに薄くし、孔の縁近くの非常に薄い部分を観察する手法が用いられている。しかし、それでは本当に観察したい部分を的確にサンプリングすることが難しい場合があるため、新日鉄では「集束イオンビーム(FIB)加工技術」と「マイクロマニピュレーション技術」に着目し導入した。

前者は半導体デバイス分野の故障解析手法として急速に進歩した技術で、直径10ナノメートル程度のイオンビームで、見たい部分を狙った形状に切り出し、電子が透過しやすい均一な薄膜(厚み100ナノメートル以下のレベル)にして、TEMで丁寧に観察している。一方後者は、ピンセットでもつかむことのできない極小の試験片を操り、TEMなど

の解析装置に装入する技術だ。新日鉄はこれらの試料作製技術を、業界で初めて鋼材解析に導入した(写真2)。

3次元アトムプローブも、FIB加工技術で針状の試料を作製してその先端部分を分析している(写真3)。アトムプローブは分解能が高い反面、先端直径50~100ナノメートル程度の針状試料の1個所しか見ることができない。一方、TEMは試料が薄膜状で比較的広い領域から選んで観察することができるため、解析目的に応じて両装置を使い分け、それに適した試料を作り分けることが望ましい。

試料作製技術などの周辺技術の開発はきわめて重要だ。解析装置がいくら進歩しても、その能力を最大限に引き出すための周辺技術が追従しなければ宝の持ち腐れとなる。

## 現象を理解し、新たな発想で 鋼材特性を操る

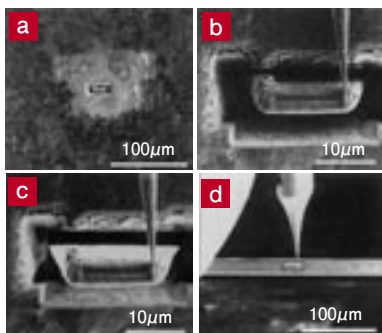
最後に、「高炭素鋼線材」を例に顕微鏡を用いた解析技術の具体的な活用手法を紹介する。

橋梁ケーブルなどに使われる高炭素鋼線材の最大の特徴は、強度が高いことにある。そのメカニズムを金属組織の観点から見ると、硬いセメンタイト(炭化鉄)と軟らかいフェライト( $\alpha$ 鉄)が交互に層状に連なる「パーライト組織」がその特性を担っている(写真4)。そして今日まで、「フェライト層を薄くすれば強度が上がる」という事実・理屈に基づき鋼材開発が進められている。

明石海峡大橋のメインケーブルに使われる高強度の高炭

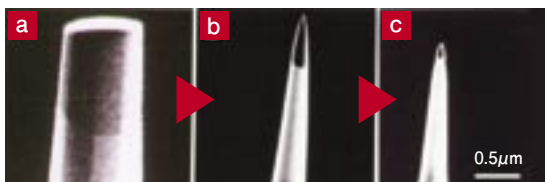
### マニピュレータを用いた 微小試料の抽出手順

写真2



- (a) 目的部位の周囲の掘削加工
- (b) マニピュレータの試料部への接着と母材との結合部の切断
- (c) 抽出試料のピックアップ
- (d) 抽出試料の電顕用専用シートへの装着。装着後、マニピュレータ先端部分は切断

### 集束イオンビーム(FIB)加工技術 写真3 による針状試料の作製



### パーライト組織写真

写真4  
SEMでの観察例

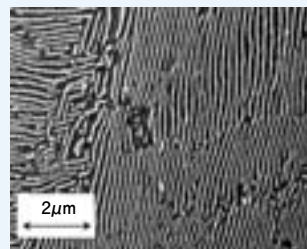


写真5  
TEMで見た組織の崩壊

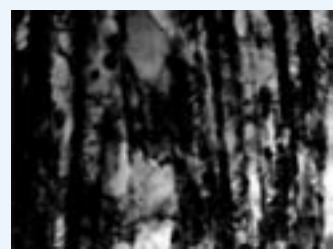
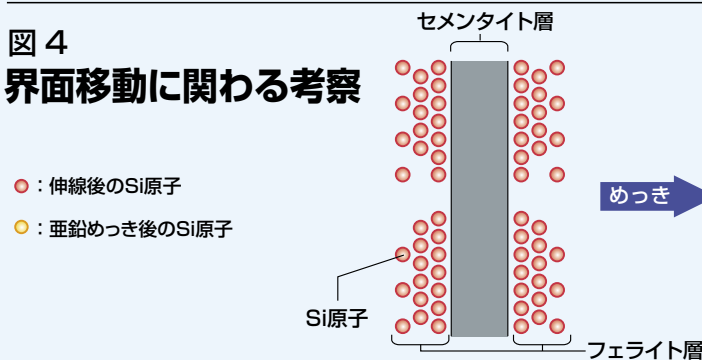


図4  
界面移動に関わる考察





素鋼線材の開発では、耐食性を出すために亜鉛めっきを施すが、めっき時の熱履歴（450℃）によって線材の強度が低下する現象が起きた。当初、光学顕微鏡やSEMの観察ではその原因が解明できなかったため、TEMで拡大して観察すると、めっきした線材でセメンタイト層の分断（球状化）が起き、フェライト層が部分的に厚くなってパーライト組織が崩壊していることが分かった（写真5）。高強度線材の組成は鉄と炭素が主役だが、マンガン（Mn）、珪素（Si）、クロム（Cr）なども添加する。それらの濃度分布を解析した結果、セメンタイト層が分断された線材の中で分断が起きている個所では、マンガンがセメンタイト層の中にあり、珪素はフェライト層のセメンタイト層とフェライト層界面近くにあることが分かった（図4）。

「見る・測る」ことによって現象が理解されると「考える」領域に移る。「珪素が何らかの役割を果たしているのではないか」という疑問と、従来からの金属学の知見に基づき、「拡散速度（熱による原子移動の速度）が遅い珪素原子がセメンタイト層の近くに濃化していると、両層のすべての原子移動が抑制され、セメンタイト層の分断（球状化）が起きにくくなる」という仮説に到達した。そして、製鋼段階で珪素の添加量を増やした線材に亜鉛めっきを施して、引張り強度の確認試験を繰り返した結果、亜鉛めっき後も強度が低下しない特性を確保することができ、実際にその試験片をTEMで観察して、セメンタイト層の分断が起きていないことを確認した（写真6）。こうしてフェライト層の厚さが50ナノメートル以下の橋梁ケーブル用高強度線材（線径約5ミリメートル

ル、強度約2,000MPa）が誕生した。この事例は、材料を「見る」ことが「診る」ことにつながり、的確な「処方せん」を導き出すことができた典型例だ。

タイヤ用のスチールコード（線径約0.2ミリメートル）では、その技術的ハードルはさらに高く、高い引張り強度と、過酷な伸線加工に耐える延性を両立する線材開発が求められた。基本的に、線材は細く絞るほど強度は増すが、同時に延性が低下する。このレベルになると、TEMで観察してもセメンタイト層とフェライト層の境界が不明瞭で、詳細な分析が困難だ。そこで新日鉄では、3次元アトムプローブを活用して炭素原子の濃度分布とその変化を詳細に解析し、その解析結果に基づいて強度・延性を高いレベルで両立させるスチールコード（フェライト層厚さ3～4ナノメートル）向けの高炭素鋼線材を開発した（図5）（図6）。

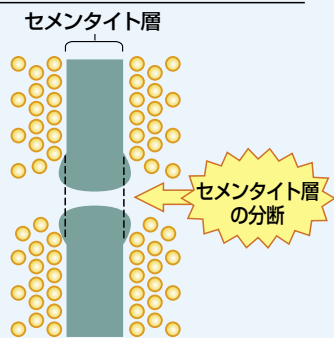
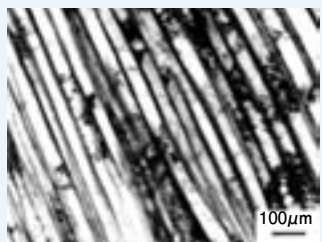
最終回となる次号では、「物の状態を探る」をテーマに、外からの「刺激」に应答する原子の様子をとらえることで、物質のさまざまな情報を得る解析技術を紹介するとともに、「鋼材組織の不均一性」に挑戦する解析手法の今後を展望する。

監修 新日本製鉄(株) 技術開発本部  
先端技術研究所 解析科学研部部長  
佐近 正（さこん・ただし）

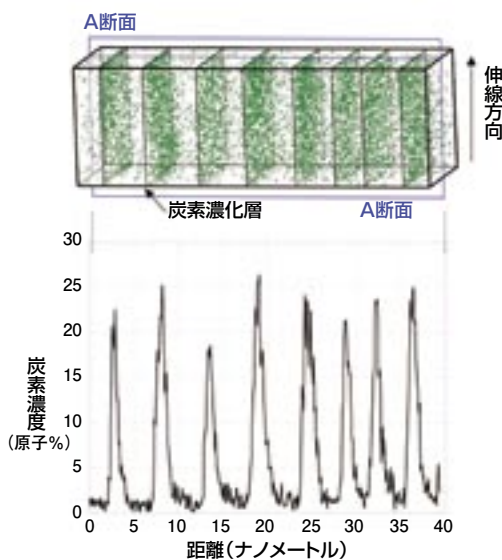
プロフィール  
1956年生まれ、北海道出身。  
1982年入社。表面・界面の研究開発に従事。  
2006年より現職。



写真6  
TEMで見た開発鋼の組織



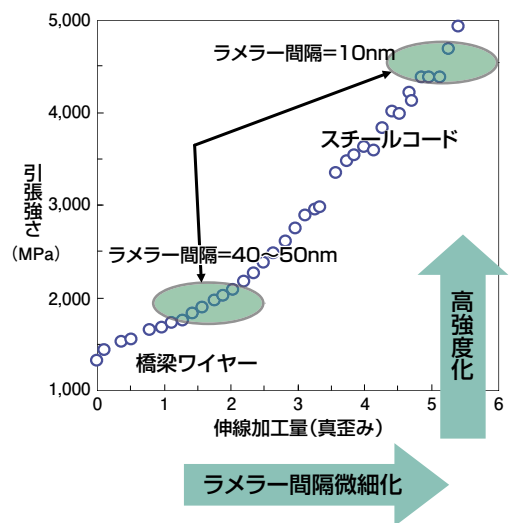
スチールコード内の  
炭素原子濃度分布の例



上：14nm×14nm×42nm の領域内における炭素原子の3次元分布

下：A断面における炭素原子濃度分布

図5 パーライト鋼の伸線加工量と 図6  
引張り強さの関係



パーライト鋼（高炭素鋼線材）を伸線加工すると、ラメラ間隔（※3）が微細化すると同時に高強度化する。

※3 ラメラ間隔：パーライト中にあるセメンタイト層同士の幅