

鉄の可能性を拓く 解析技術 (3)

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法則やルールを導き出し、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3回目は、「物質の状態を探る」をテーマに、物質を特徴づけるさまざまな情報を得る「エックス線解析」の代表的技術とその活用例を紹介するとともに、今後の解析技術の方向性を展望する。

物質の状態を「探る」

前回紹介した電子顕微鏡は、物質に電子線を照射して得られる像を「見る」手法だが、今回紹介する「エックス線解析」は、物質にエックス線を照射して得られる応答を計測し、計測値を解析することで物質の状態を「探る」技術だ。物質に照射されたエックス線は、散乱、あるいは吸収され、残りが透過する。それらの応答を調べることで物質のさまざまな情報を得られるが、本企画では物質の構造についての情報を得るためのエックス線解析技術を紹介する。

エックス線解析は、「物質の3次元原子配列(各原子の空間的位置関係)」に関する情報を得たいときに非常に有用な手法だ。電子顕微鏡でも、原子配列が規則的な結晶構造を持つ試料であれば微細な領域を拡大してその原子配列の情報を得ることができるが、原子配列が不規則な非晶質(アモルファス)の解析は難しい。一方、エックス線解析は非晶質試料の原子配列に関する情報が得られる上に、結晶質試料の原子配列についてもより高精度で正確な解析を行うことができる(通常、誤差は0.001ナノメートル以下)。その反面、非常に小さな領域を拡大して見る観察手法ではないため、解析対象となる試料は肉眼で見える大きなサイズ(ミリレベル)に限られ、その点は電子顕微鏡に比較してはるかに劣る。現在、両技術はそれぞれの特徴を活かして適材適所で使い分けられている。

エックス線回折法

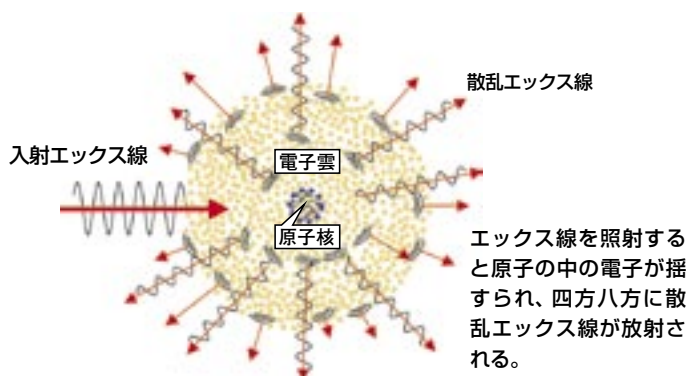
写真 1



エックス線回折法は、エックス線の回折角度の測定から、原子の配列構造を調べる。

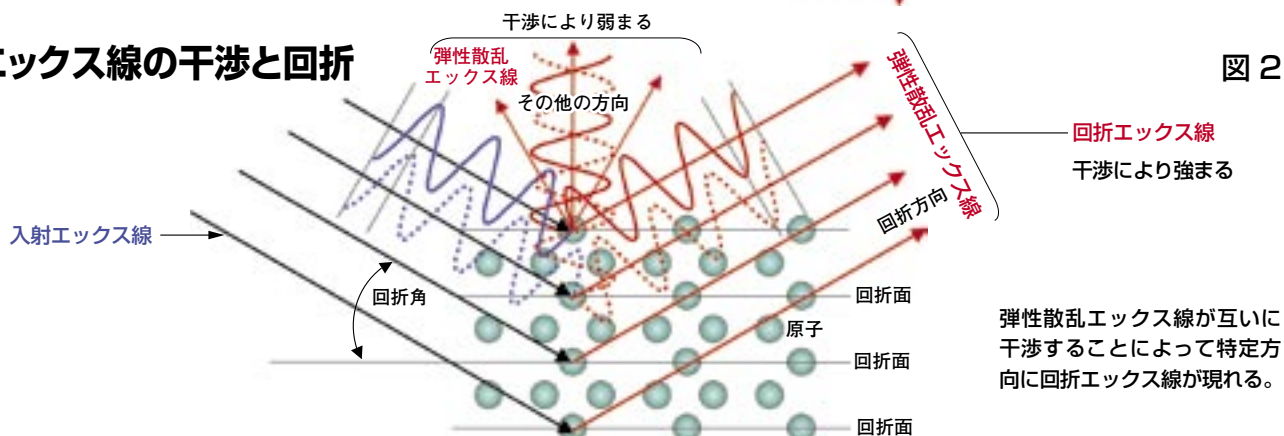
エックス線の散乱(回折)

図 1



エックス線の干渉と回折

図 2



結晶の周期的な原子配列を探る —— エックス線回折法

原子配列を調べるエックス線解析法にはいくつかの種類があるが、本企画では鋼材の解析に利用されている2つの代表的技術を紹介する。

一つは、結晶構造を持つ物質の周期的な原子配列を調べるときに使われる「エックス線回折法」だ(写真1)。物質にエックス線を当てると、物質を構成する個々の原子から散乱エックス線が放射される(図1)。その物質が結晶の場合、「干渉」という現象によって特定方向の散乱エックス線の強度が高くなる(図2)。これを「回折エックス線」と呼び、エックス線の照射領域に多数の結晶粒がある場合には図3のようなグラフが得られる。エックス線回折法では、回折エックス線を測定し、その放射方向や強度のパターンを解析することによって物質の周期的な原子配列(結晶構造のタイプ、原子間距離など)を導き出す。

鋼板内部の歪み分布を解明／ 電磁鋼板

物質に大きな力を加えると変形し、ついには破壊するが、そこまで大きくない力の場合、物質は歪み、力を取り去ると元に戻る(弾性変形)。これは、原子レベルで言

えば、物質を構成する原子同士の距離が歪みや力の大きさに応じて変わるということだ。逆に、エックス線回折法を使って原子間距離を正確に求めることにより物質内に存在する歪みや応力の状態を解析することができる。鋼板内部の深い位置の歪み分布を捉えるためには、強力(高輝度)かつ波長の短いエックス線が必要で、「放射光エックス線回折法」による「方向性電磁鋼板」の内部歪み(内部応力)分布の解析はその最先端の事例だ。

変圧器の鉄心などに用いられる方向性電磁鋼板は、結晶粒の方位をそろえることで鋼板が磁化するとき生じるエネルギー損失(鉄損)を低減した鋼板だ。電磁鋼板の鉄損は、磁区(磁気モーメント※1)の向きが連続的にそろった領域を狭くすることでさらに低減できる。新日鉄では、鋼板の表面にレーザーを照射して表層を急速に加熱・冷却することで磁区を狭くする「磁区細分化技術」を考案し、低鉄損の方向性電磁鋼板「オリエントコアハイビー・レーザー」を開発した(写真2)。磁区の細分化には、レーザー照射により発生した電磁鋼板内部の歪み(内部応力)分布が強く影響する。従来は物理計算シミュレーションで定量的に予測されていたが、測定で検証できていたのは鋼板のごく表層の歪み分布だけだった。放射光エックス線回折法により電磁鋼板内部の歪み分布が初めて測定されたことで(図4)、予測データとの詳細な比較検証が可能になり、シミュレーション技術を高精度化させる相乗効果を生み出している。

画像化されたグラフ

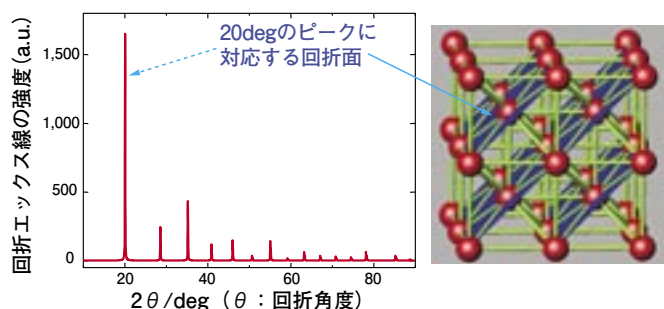
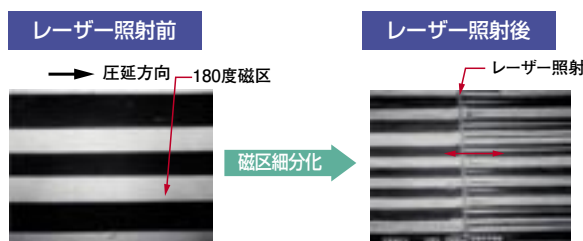


図3

方向性電磁鋼板の磁区細分化技術 写真2



鋼板の表面にレーザーを照射することで、鋼板に歪みを導入し、磁区を細分化して鉄損を低減した画期的な商品「オリエントコアハイビー・レーザー」。詳しい解説は『鉄の未来が見える本』(新日本製鉄(株)編著、日本実業出版社刊行)の第5章(P100～119)に収録。

レーザーにより誘起された方向性電磁鋼板の 内部歪み分布観察例

エックス線回折法により、鋼板表層のレーザー照射スポットの周囲には、従来法で把握されていた伸張歪みが明瞭に観察された。さらに、大きな伸張歪みは深さ0.04～0.06mm程度に達することと、照射スポット直下の表層0.05mmから鋼板裏面にわたって大きな収縮領域が広がっていることが観察された。

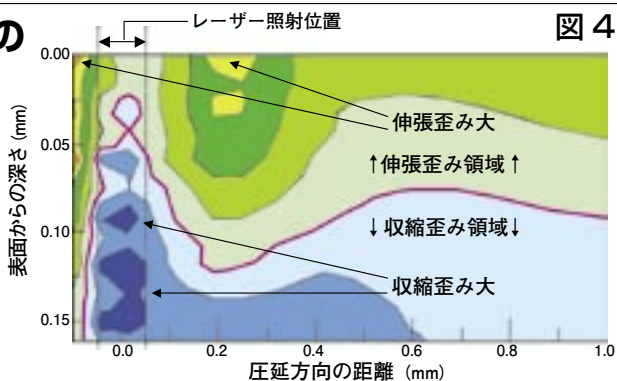
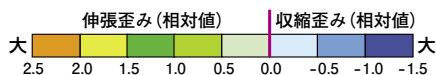


図4

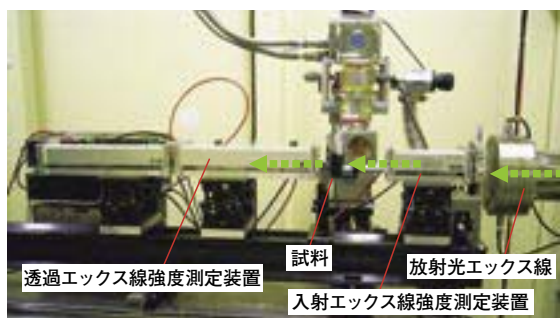
※1 磁気モーメント: 磁石の強さを表す量。磁石の特性である方向を表現するためにベクトルで表される

非晶質の空間的な原子配列を計測 —— XAFS 法

エックス線回折法と並ぶもう一つの代表的解析技術に、「エックス線吸収微細構造分析法」(以下、**XAFS 法**)がある。同技術は、波長を変えながら高輝度エックス線を照射して透過エックス線の強度を測定し、エックス線吸収率のスペクトル(※2)を理論的に解析する先進的手法だ。この手法を使うことにより、物質内のある原子とその周囲の原子との相対的位置関係(局所的原子配列構造)を解明することができる。この手法では、エックス線回折法と異なり、

XAFS 法

写真 3



XAFS 法は、エックス線の吸収率から、特定元素の原子構造を調べる。

対象物が非晶質でも空間的な原子配列の情報が得られる(写真3)。

例えば、鉄の宿命である「錆」は、水と酸素が共存する環境で最初に生まれた小さな錆の粒(非晶質)が、時間経過とともに層状の錆(非晶質と結晶質が混在)へと成長していく。真空状態での観察など原理的制約が多い電子顕微鏡では、腐食の進行を連続的に追いかけることは難しいが、XAFS法では、非晶質の粒がどのようなプロセスを経て層状の錆に変化していくのかという連続的な現象変化を、水や酸素が共存する環境でも測定することができる。

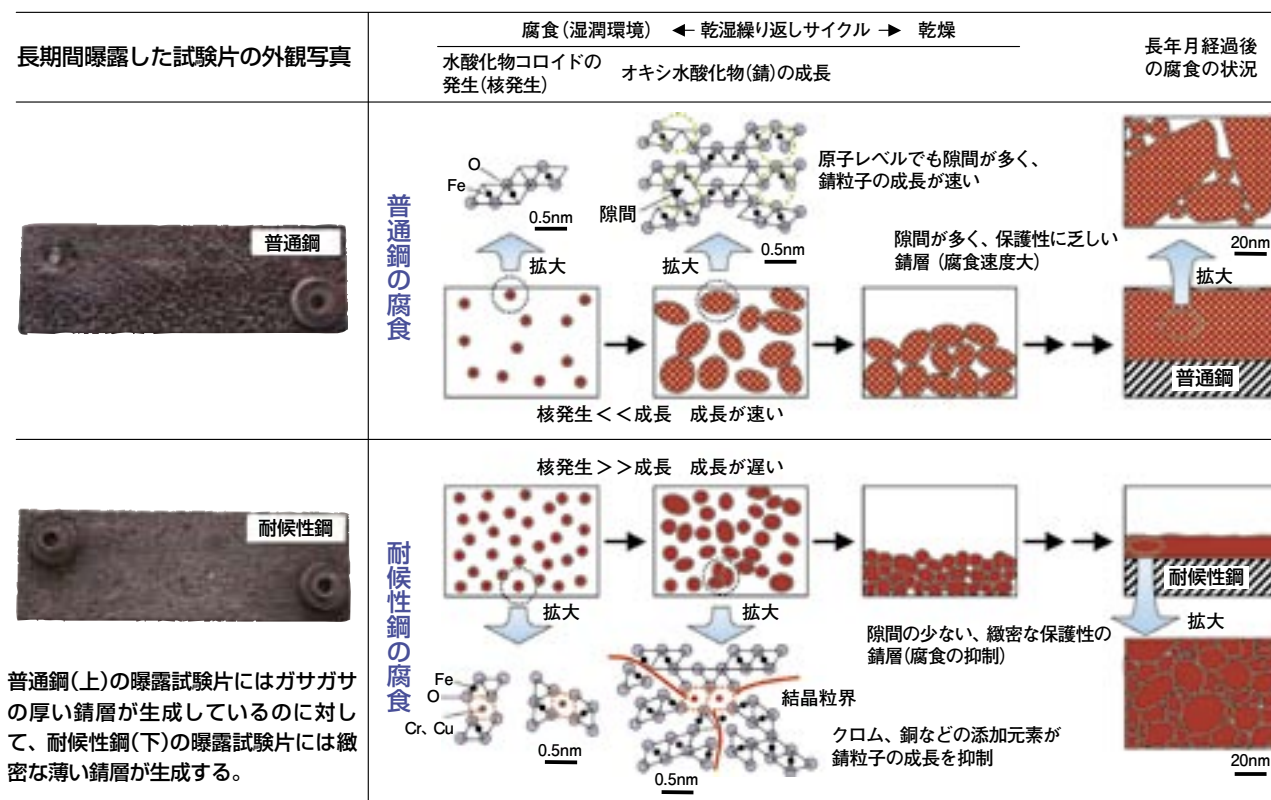
“錆で錆を制する”メカニズムを解明 耐候性鋼

「耐候性鋼」は、鋼材表面にできる保護性錆層が鋼材の腐食の進行を抑制することで屋外での無塗装・長期使用を可能にした、いわば“錆で錆を制する”耐食性鋼材だ。

新日鉄では、耐候性鋼に保護性錆層が形成されるメカニズムを究明するために、屋外での腐食試験(曝露試験)で2週間~15年以上経過した鋼材の錆層をXAFS法で詳細に分析し、錆の成長メカニズムの解明に取り組んだ。錆びやすい通常の鋼材では、腐食の初期生成物である鉄水酸化物の微粒子(約1ナノメートル)が時間経過とともに合体して成長し、隙間の多いガサガサな錆層を生成させる。一方、錆びにくい耐候性鋼(クロムと銅を含有)を

普通鋼と耐候性鋼の腐食過程の比較

図 5



※2 スペクトル: 波長別の強度分布、配列

解析した結果、クロム原子と銅原子を取り込んだ多数の水酸化物微粒子が生まれるとともに、その合体成長速度が遅いため、隙間なく並んだ微細な結晶粒の錯層が鋼材表面に形成されることがわかった(図5)。生成した緻密な錯層が鋼材内部への酸素や水分、塩分の浸入を防ぎ、

耐食性を向上させている。

新日鉄では、今後も鋼材開発のさまざまな領域で、電子顕微鏡や3次元アトムプローブ、エックス線解析など最先端の解析技術を駆使して、鋼材機能の改善や新たな鋼材開発を実現していく。

解析技術は“ものづくりの原点”

3回にわたり、新日鉄における先進的解析技術の一端を、実例を交えて紹介しました。紹介した実例にとどまらず、今日の高度な鉄鋼材料の開発および製造には、精緻な材料解析技術が必要不可欠です。さまざまな解析手法を駆使して材料を徹底的に調べ、得られた情報を基に考え、事象の本質を見通す。そうして得られた「理屈」に基づいて、初めて、新しい製造プロセス、新しい鉄鋼材料が見えてきます。解析技術は、“ものづくりの原点”であり、鉄鋼材料

の進歩を先取りする形で常に進化し続けていく必要があるのです。

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。



広大な未踏領域、挑戦領域が広がる解析科学

新日本製鉄(株) フェロー Ph.D. 技術開発本部 先端技術研究所長 橋本 操

量子論(プランク1918年ノーベル賞など)は、鉄鋼業における温度測定という実用ニーズがきっかけとなって生まれました。工業における実際面での要請から自然科学の根本原理が誕生した一つの例です。量子論はやがて電子の粒子と波動という二重性の本質を明らかにします。その電子の量子論は、電子顕微鏡を高度な分析技術として発展させ、電子顕微鏡を用いることで鉄鋼の微細組織の解明と理解が進みました。また量子論は鉄の磁性の本質を解き明かし、電磁鋼板などの実用材料の発展とともに、鉄の特異な変態挙動の根本原理を明らかにしました。実用ニーズから科学が生まれ、やがて実用材料はその科学の恩恵を受けて発展していく。そうした関係の中核に解析科学があることは歴史が証明しています。

物を見ること、そして理解するという知覚の流れは材料・プロセス研究に限らず、最も基本的な認識のステップの一つです。例えば生物を理解する場合、まずは外観を、より細かくは虫眼鏡で見て、さらに生きている状態での外界からの光、音、においなどの刺激に対する生体の応答や、時間とともに体形や色や大きさが変化していく様子などを観察します。材料を理解する場合も同様です。ただし、その材料の使用環境において必要とされる機能、あるいは材料製造プロセス中での材料変化の様子など、その目的により観察の視点と方法論を適切に採用していくことが重要です。観察とは目的を定めて見ること。近年の3次元アトム

プローブ、高分解能電子顕微鏡などナノレベル解析技術の進歩により今や解析科学は空間スケールでは原子・分子レベルに到達し、原子の種類と空間位置を一個一個数え、計測していく世界までできました。一方、放射光などを用いた迅速表面解析技術は動作環境下における時間的変化を動的に捉えるまでに進展しました。社会を取り巻く環境が急激に変化する時代に、社会ニーズにマッチした素材をタイムリーに提供していくためには、材料の特性を知り、その特性の制御因子をしっかりと把握し、材料の持つ本質を最大限に引き出すことが重要です。材料科学がサイエンスとしての物質科学に立脚している以上、物質をあるがままの姿で理解することが重要な技術ベースとなります。その出発点としてまず材料そのものを観察して本質を見通す、そうした意味で解析技術は極めて重要な要素基盤技術です。

科学が教えてくれた鉄の持つ多様性は人類の財産です。その鉄の多様性はまだまだ解明し尽くされていません。さらなる解析科学の発展が、今後とも鉄の持つ素晴らしさをさらに明らかにしていくものと確信しています。私たちの前には広大な未踏領域、挑戦領域が広がっています。

プロフィール / はしもと・みさお
1952年生まれ、東京都出身。
1977年入社。表面科学分野の研究開発に従事。
2006年より現職。

