

鉄鋼材料解析研究の技術展望

Development in the Steel Characterization Techniques

杉 山 昌 章⁽¹⁾
Masaaki SUGIYAMA

抄 録

鉄鋼材料の開発の歴史は、相変態や析出物の制御に代表されるように、いかに所望の内部組織を造り込めるかという技術への挑戦でもあった。そしてそこでは、マクロからミクロレベルまで、統一的に材料を解析する技術が研究され、顕微鏡法や電子分光法分野を中心に多くの最先端の解析装置が導入され活用されてきた。また近年では、表層部の解析技術分野において、従来の分光法やX線回折法だけでなく、原子間力顕微鏡や電子顕微鏡技術の応用により、従来観察できなかった組織や物理量が“観察”できるようになり、内部組織制御から表層組織制御という観点での技術開発が可能となりつつある。表面処理技術のみならず、スケールや腐食膜のような鉄鋼表面に様々な形態で存在する酸化物に対しても、従来以上に積極的にその表層部を構造制御していく時代が来たといえる。21世紀を間近に迎え、現在の先端解析技術がどのように鉄鋼材料解析に活かされ、また発展していくのか、その技術展望を述べた。

Abstract

The history of development of steel material shows that it has been a challenge to the techniques how an internal structure answering the researcher's purpose has gone into the making of the steel material, as represented by a controlling technique for phase transformation and precipitation. In order to attain the purpose, analyzing techniques have been studied which characterize the steel material synthetically to a level of macroanalysis down to microanalysis, and various up-to-date analyzers with priority given to microscopic method and electron spectroscopic method have been introduced and utilized to characterize it. Further, it has been made possible in recent years to “observe” the microstructure and physical quantity which hitherto have not been able to, by applying not only methods such as the conventional spectral analysis and X-ray diffraction analysis but techniques such as the atomic force microscopy and the modern electron microscopy. It is now in an age not only to treat surfaces but to control more positively surface layers, even against oxides in various forms on steel surface such as scales and corrosion films. Seeing the twenty first century come around, the technical trend is described in this paper how the present up-to-date analyzing techniques are being applied for characterizing steel materials.

1. 緒 言

モノ造りの原点は、品質のよいものを生産性よく製造することであり、このために技術開発部門と製造現場が一体となって機能しなければいけない。そして経験的に作り上げられた技術にも、また科学的事実に基づけられた技術にも、それらの技術が確立されていく過程では、定量的で鋭い解析力が常に必要とされてきた。現場から研究所に至るまで、あらゆる部門と場面において、最適な解析技術が培われてきたのである。そして一方で、材料物性のより制御された製品群の開発、また現象がよく理解され制御されたプロセスの確立のために、最先端の解析技術を自社のものとして活用する努力が必要であり、著者の所属する研究部はこれを一つの役割としている。

今回の特集記事では、鉄鋼材料物性を制御するために活用される

解析技術に焦点を絞り、もう一方の操業プロセスを制御するための分析化学を中心とした解析技術と区別する。そして当研究部で主に取り組んでいる材料内部に対する局所領域の解析技術分野と、各種の被膜を含めた表層部の解析技術分野について、最近の世の中全体の技術動向を含みながら、今後の技術展望について考えてみる。

2. 局所領域の解析技術分野の技術展望

鉄鋼材料の多くは数 μm から数百 μm の結晶粒からなる多結晶材料であり、まず表面組織を光学顕微鏡で調べ、粒界性状を破断法を用いて走査型電子顕微鏡(以下、電子顕微鏡を電顕と略す)やオージェ電子分光法で調べ、内部組織や各結晶粒内のより微細な組織を透過型電顕で解析するのが常道である。観察倍率は、およそ光学顕微鏡で10~1 000倍、走査型電顕で500~1万倍、透過型電顕で8

⁽¹⁾ 技術開発本部 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員

000~10万倍、更に近年の高分解能仕様の電顕で10万~100万倍をカバーし、マクロな金属組織からミクロな原子レベルまで系統的な解析が行なわれている。組織や格子欠陥に注目したこれらの解析対象とその技術の流れを模式的に図1に示した。鉄鋼材料の機能は、強度・靱性値の向上に帰着するものが多く、集合組織(Texture)や結晶粒径、変態量等のマクロな内部組織を制御し、また析出物や転位等の微細構造を解析し、次々と市場ニーズに適した新商品が開発されてきた。また製造プロセス上においても、内部組織変化を基に、熱処理や圧延条件が検討され、プロセスのコストダウンが図られてきた。

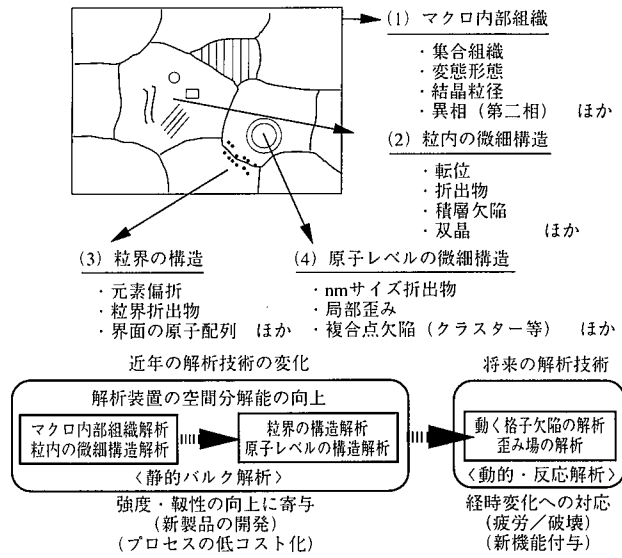


図1 鉄鋼材料の内部組織に対する解析技術の現状と展望

一方、解析技術という側面からこれまでの技術の発展の流れを顧みれば、それは装置の空間分解能の向上に依存するところが大きい。結果として、粒界偏析や原子配列に関する解析結果に基づく粒界現象の研究が可能となり、また粒内では、数nmの析出物やクラスター(原子集合)に関する解析が可能となりつつあり、静的バルク解析において、飛躍的な進歩が見られたといえる。このような近年の解析技術の変化について、電顕技術、アトムプローブ電界イオン顕微鏡技術、そして放射光技術を例にとり、具体的に後で述べる。またより詳細は本特集記事の各論文で記されている。

このような空間分解能の向上にかかわる解析技術の進歩に引き続いて、将来重要になってくる技術として、動的反応解析技術があると考えている。昨今の市場の変化は、材料の経時変化にかかわる機能が要求される傾向にあり、疲労現象や破壊形態、また高速変形能といった面での新しい特徴を検討する必要がある。そこでは、転位の動きを点欠陥の流れの中で理解することや、移動界面の様子を原子レベルで捕らえて、経時変化中に起きている現象と材料開発における仮想試験中に起きている現象との相違点を定量的に解析していく必要がある。個々の解析装置に捕らわれない現象解析に主体を置いた基礎的な解析型研究が、企業においても必要になっていくであろう。

2.1 電顕技術

微細析出物に対する組成分析や構造解析技術は、約3年前から商業ベースにのった電界放射型電子銃を搭載した200kVの電顕の出現

で大きく進歩した。これまでも300~400kVの高電圧を利用した高分解能仕様の電顕の開発など、その技術的な飛躍はあったものの、この電顕の出現は鉄鋼材料解析において非常に大きなインパクトを与えた。技術的には、従来の高輝度のLaB₆フィラメントと比べても1000倍近い高輝度が得られる電子ビームが、平行度を維持したまま1nmまで絞れるようになり、結果として、材料の1nm領域の元素分析、及び数nm領域からの電子回折像の結像が可能となったのである。

1nmの分析領域の意味するところを考えてみる。鉄鋼材料解析における重要な課題の一つに、強度に影響を及ぼす析出物の定量的な解析があるが、これまでの研究より、転位との相互作用を考慮した場合に最も有効な効果を生む析出物サイズは、転位と同じ数nmレベルのものが多いと考えられていた。しかし実用材料における従来の電顕での構造解析や元素分析技術では、0.01 μ mサイズ(数十nm)の解析が限界であり、これまでは実質的な効果の期待されるサイズよりも少し大きな析出物に関する研究しかできなかったために、このあたりの課題を十分に解決することができなかったのである。しかし電界放射型電子銃搭載の電顕の出現により、このサイズの析出物の解析が可能となり、粒内のNb炭化物、Nb窒化物、V含有析出物、及び微細酸化物など、これまで経験的に使われてきた微細析出物に対して、組成や構造に対する定量的な解析データが少しづつ得られるようになってきたのである。

またこのように1nmの局所領域からの定量分析が可能となると、微細析出物の界面近傍や、結晶粒界近傍での元素分布が計測できることになる。従来の粒界偏析量の計測は、試料を粒界破断してからオージェ電子分光法や二次イオン質量分析法を用いて行っていたので、そのような破断処理を施さなくても、直接的に粒界偏析量を測定できるようになったことは、大きな技術的進歩である。この電界放射型電顕については、本特集記事の各論に詳細が記載されているが、局所領域の構造解析技術として、今後ますますその能力向上が期待されている。

一方、このようにハード面で電顕が進歩した結果、高分解能像観察技術¹⁾もはん用的に実用材料に対して使われるようになってきている。高分解能像とは、数十nmの薄い試料を電子線が透過したときの透過波と回折波を干渉させて、その領域の結晶格子列の周期性を像として得たものであり、実際に原子がどのように配列しているかを調べる技術である。析出物内部やその界面での原子配列、粒界での結晶格子の整合性等を調べることができる。実用材料に適用される際には、特に、その高分解能像を解釈するための計算機シミュレーション技術が重要である。代表的な像計算方法はマルチスライス法であるが、これは実際の試料を非常に薄い物体(ときには数オングストローム)を重ねたものと仮定して、その薄い物体を透過するときの電子線の位相変化を順次考慮して、最終的な結像コントラストを計算する手法である。現在、この手法はかなり完成度が高まり、大学を中心としたラウンドロビンテストにより異なる研究機関での計算結果の誤差を最小にする試みが行われている段階であり、新日本製鐵においても積極的に活用していきたいと考えている。

電顕本体の技術開発と並んで、最近急速にイメージングプレートを用いた新しい電顕像の保存技術が脚光を浴びている。イメージングプレートは、電顕分野だけでなくX線回折法分野でも利用されつつあるが、半ばデジタル処理的な性格を持ち、強度に対するダイナミックレンジが大幅に改善されたので、電子回折像に対する定

量的な処理解析が容易に行えるようになったのである。そこで各電子回折斑点強度の定量化やその回りの散漫散乱強度の定量化が可能となり、複雑な構造の解析や、相転移に伴う回折斑点変化の解析が行われるようになってきた²⁾。

また電顕の試料ステージを一つのミニ実験室として捕らえ、高温での相変態過程のその場観察や、電顕内での疲労試験、また結晶成長メカニズムの原子レベルでのその場観察などが、再び技術的に取り上げられつつある。新日本製鐵では、この発想はすでに30年前より有り、厚膜試料の観察が可能な1000kVの超高電圧電顕において、 γ - α の相転移や引張り試験時の転位の動きなどが研究されてきた経緯がある。しかしすでに1000kV電顕は老朽化のため停止したので、今後は、最新の電顕技術とミニ実験室の概念を融合させていく必要がある。

2.2 アトムプローブ電界イオン顕微鏡技術

電顕と相補的な位置づけにある顕微鏡が、電界イオン顕微鏡である。新日本製鐵では12年前よりアトムプローブ電界イオン顕微鏡を導入し、金属表面の個々の原子を観察すると同時に、飛行時間型質量分析器を用いて、表面から飛び出した原子の質量を測定し、その原子種を同定することにより、耐火鋼や高強度ワイヤーの開発にこれらの知見を役立たせてきた。試材は、材料内部より化学研磨や電界研磨により針状のものを作製し、そのチップ先端に高電圧をかけることにより原子レベルでの情報を得るのである。微細析出物やクラスターが試料中に均一に分散している場合に特に有効な解析技術であり、前述の電界放射型電子銃搭載の電顕が出現するまでは、微細析出物の構造解析は、ほとんどこのアトムプローブ電界イオン顕微鏡で行ってきた³⁾。詳細は各論で紹介されているので、ここではこの電界イオン顕微鏡の新しい技術的飛躍について簡単に述べる。

Oxford大学の研究グループで最近開発された位置敏感検出型アトムプローブ⁴⁾により、従来は二次元の原子分布像の中の原子を1個づつしか質量分析できなかったが、その原子分布像の各原子組成を同時に計測できるようになり、原子レベルでの二次元マッピング像化が可能となったのである。更に電界蒸発現象を用いて、試料表面の原子層を一層づつ蒸発させていけば、蓄積データをコンピュータ処理することにより三次元空間での原子配列を再現することができる。まさに、画期的な技術である。

現在においては、まだ質量分析の精度に関わる飛行時間が短いことと、電界蒸発の際に生じるエネルギー欠損量の補償ができないという欠点のために質量分解能が不十分であり、実用材料に適用される面では解析可能な材料群に制約がある⁵⁾。しかしながら、現在これらの欠点を改良するための技術開発もラポレベルで完成しているので、近い将来、三次元アトムプローブが鉄鋼材料分野で新たな威力を発揮することは間違いないと思われる。原子数個のクラスター集団の組成や空間分布が解明されたり、不純物元素の固溶量やその結晶内での3次元的存在分布などが映像化される時代が来るわけである。

2.3 放射光を利用した構造解析技術

新日本製鐵では、つくば市の高エネルギー物理学研究所にある放射光の一つのビームラインを積極的に利用しており、従来のX線回折法による技術蓄積に加えて、高輝度で高強度の白色X線を用いて、鉄鋼材料での再結晶挙動などのその場観察による研究を行っている。この研究の詳細は、本号各論で記載されている。更に特定元素からの蛍光X線の中に含まれている広域X線吸収微細構造(E X

A F Sと略す)を調べることで、微量特定元素の周囲の局所構造を解析することが可能であり、近年、鋼中の微量析出物に対する構造解析に応用している。

例えば、鉄鋼中に析出する銅析出物の初期段階のサイズは、1~2nmと非常に小さく、構造解析の難しい対象とされていたが、その銅原子の蛍光E X A F Sを解析することで、本来は、面心立方構造の銅が周囲の鉄と同じ体心立方構造を有していることが見出されている⁶⁾。このような放射光の特徴を活かし、実験室レベルでのX線回折法と相補的に使っていくことで、今後、X線を使った構造解析技術分野での新しい技術展開が期待される。

3. 表層部の解析技術分野の技術展望

鉄鋼材料の表面の解析に対する主要なニーズは、表面処理鋼板におけるめっき被膜や有機塗膜、またスケールや腐食膜といった表面被膜と、表面偏析や析出物等の鋼板表層部にかかわるものであり、その解析対象と技術の流れをまとめると図2のようになる。

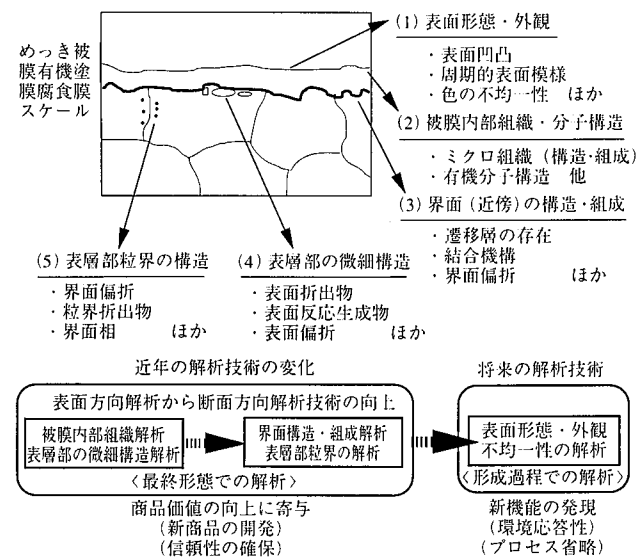


図2 鉄鋼材料の表層部に対する解析技術の現状と展望

従来の表層部の解析技術は、X線回折法と代表的な表面分析法であるオージェ電子分光法、X線光電子分光法、二次イオン質量分析法、及びグロー放電発光分光法(以下、GDSと略す)による解析が主流であり、表面被膜の構造解析と組成分析、及び表面偏析元素の分析や表面析出物の同定等が行われ、また赤外線分光法やラマン分光法等を用いて、被膜を構成する結晶や分子についての相の同定や分子種の決定が行われてきた。

そしてそれぞれの解析装置において、空間分解能が向上することにより、より微視的なレベルでの解析が可能になってきている。特に近年は、表面からの解析だけでなく断面方向からの解析技術が進歩した結果、界面近傍の構造解析や組成解析、及び表層部の粒界に関する微視的な研究が可能になりつつある点が重要である。これらは最終商品としての鉄鋼材料に対して、例えばその優れた機能を解析科学的に裏付ける結果を与え、商品のユーザーへの信頼性の確保という点で大きな役割を果たしている。電顕技術を例にとり、断面方向からの観察法について後述する。

ところで、このような近年の表層部にかかわる断面からの解析技

術の進歩は、解析装置の空間分解能の向上と並んで、材料内部と同じレベルで表層部に対しても微視的に構造解析を可能にしつつあるといえるが、いずれもでき上がった材料表層部に関する解析が主流であり、将来は、その表面構造や被膜が形成されていく過程を、動的に解析していく技術が構築されていくことが期待される。めっき層やスケール、腐食膜等の形成過程が解析できれば、それらの組織的な不均一性の原因も解明されることになり、またその不均一性の原因の一つとなる鋼板側の微視的な凹凸のゆらぎや界面反応相の生成・消滅までもが研究対象にすることができる。不均一な表層部元素分布の迅速分析という観点で、現状のGDS技術について後に述べる。これらの技術が時代の要求する材料に対する環境応答性にかかわる新機能付与技術や、表面からの加熱や抜熱をより制御した高効率なプロセス技術等の開発につながっていくことを期待する。

3.1 電顕による断面組織観察技術

めっき被膜や腐食膜、酸化膜など、鉄鋼材料の表面に存在する数 μm 厚みの表層部の構造を、表面からではなく横方向から電子線を透過させることができれば、従来の透過型電顕の技術を用いて高度な構造解析ができる。このためには、表層部の構造を壊さずに、電子線が透過することができる約 $0.2\mu\text{m}$ 以下の厚みに薄片化しなければならない。

更に高分解能観察や、定量精度の高い分析を行うためには、数十nmの厚みに薄片化しなければならない。この場合、まさに試料作製技術がポイントであり、主な試料作製方法としてマイクロームによる薄片切断法、クロスセクション法、FIB (Focused Ion Beam) 装置による微細加工法等がある。

クロスセクション法の概略図を図3に示す。そしてこの方法で薄片化した腐食膜と鋼板との界面近傍の断面電顕組織写真を写真1に示す。この技術はLSIに代表される半導体分野で構造解析をするために進歩した技術であり、シリコンに対しては既にはん用的に使われている。しかしながら、鉄鋼分野にまだ応用された例は少なく、凹凸のある金属ともろい腐食膜との界面を同時に数十nmの薄さに加工する技術がいかに難しいかが分かる。またFIB法は目的とする視野を観察しながら、Gaイオンビームを使って薄片化していく

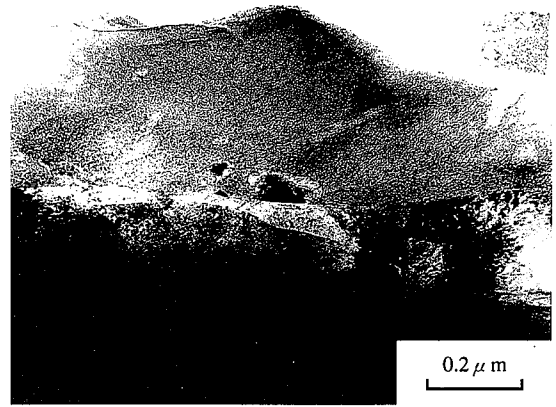


写真1 腐食膜と鋼板との断面組織電顕写真

方法であり、この方法によりめっき鋼板に対して、そのめっき層と鋼板との界面を同時に薄片化することに成功し、その界面部分の高分解能電顕観察が報告されている⁷⁾。

なおFIB法では、細く絞ったイオンビームで半ば直接的に薄い部分を作り上げていくので、マイクローム法やクロスセクション法と異なり、実際の観察視野レベルで薄片化する部分を選定でき、鉄鋼表層部の割れや孔食部などについても、電顕試料作製が試みられている。今後はますますこのような電顕試料作製技術が研究され、従来電顕では見ることのできなかった部位が観察されるようになり、表層部に対しての微細構造解析の技術が一層進むことが期待される。

また類似の方法で断面方向からの様々な解析が可能な試料を作れば、X線回折法や各種の分析装置が適用できることになり、バルク同様の材質制御が表層部に対しても可能になっていくであろう。

3.2 GDS技術

GDSは、表面から深さ方向に存在する元素分布の情報が迅速に得られるという点ではん用性が高い。分析領域は通常4mm ϕ 程度で、この領域がほぼ一度にスパッタリングされていくので、計測されるのはそこでの平均的な組成と考えた方がよい。従来は直流電圧印加によるGDSが主流のため、測定試料は電気伝導性のある固体試料が一般的であった。近年では、高周波放電方式が実用レベルで用いられるようになり、絶縁性の厚い被膜への適用も可能となり、応用範囲が広がりつつある。

例えば、鈴木ら⁸⁾は、膜厚が $30\mu\text{m}$ 程度の冷蔵庫外板用塗装鋼板の表面処理層の組成分析において、非常に安定した測定ができることを示し、下地のクロメート処理したZnめっき鋼板の上にTi顔料系の有機塗膜が使われている様子を解析している。現在のところ、十分な定量性は直流電圧印加方式の場合に限られているが、今後は、高周波放電方式に対しても定量化が進むことが期待される。

GDSの優れているところは、直径4mm程度の領域の深さ方向の元素分布が数分間で分かる点にあり、表面形態の不均一性を解析していく上で、今後、種々の応用技術が生まれてくることが予想される。特に、測定中に起きている放電現象の理解が進めば、現在とは全く発想の異なる迅速分析装置としての展開が期待できるかもしれない。

3.3 走査プローブ顕微鏡技術

近年急速に伸びている走査型トンネル顕微鏡や原子間力顕微鏡は、大気中や水溶液中での表面現象の測定を可能とする技術であ

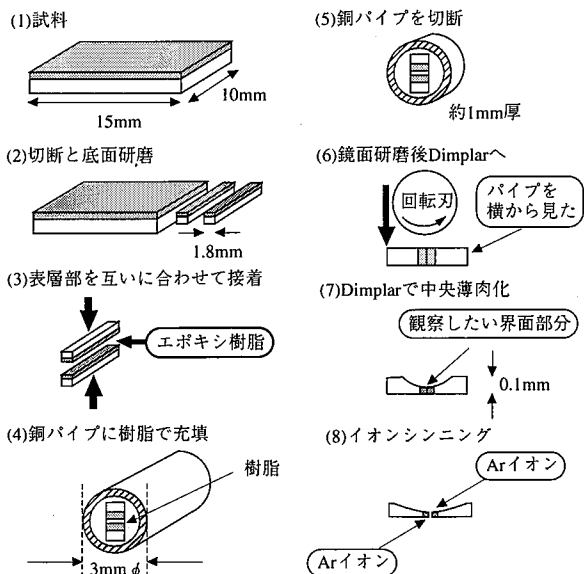


図3 断面組織観察用の電顕試料作製手順

り、既にステンレスの粒界腐食の初期過程に対するその場観察や、孔食が発生する初期過程が観察され始めている⁹⁾。また原子間力顕微鏡の探針部に色々なプローブを取り付けることにより、従来は観察することができなかった摩擦力の局所的な分布や、静電気力の分布、硬さの分布、更には磁気力の分布等を、マッピング像として得ることができる。実用材料に対して、従来このような情報を得ることは難しかったので、今後の応用が期待される。

一方、このように種々の物理量で表面を観察する外に、表面のナノレベルの物性を精密に測定することにより、現象の原子レベルの機構を解明し、材料の新機能設計指針の提示へつなげていくという一段掘り下げたアプローチも可能である。例えば、材料表面の耐汚染性、密着性、滑り性などの機能を左右する基本的現象として“付着現象”があるが、原子間力顕微鏡装置の特殊な利用法によって探針と試料の間の原子レベルの付着力を測定する技術が検討されている。探針に注目する物質をコーティングすることによって、種々の物質と基板の間の付着現象を定量的に測定することができるので、今後の技術展開が期待されている分野である。

これら一連の顕微鏡群は走査プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscopy)と呼ばれ、その適用分野が急速な勢いで拡大している。マクロな力の分布から原子レベルの凹凸にかかわる情報まで得ることができ、またその場観察が可能である特徴を応用させれば、様々な現象の形成過程での解析を担っていくことであろう。

4. 結 言

本報では、鉄鋼材料に関する解析技術について、内部組織と表層部に分けて、これまでの技術の流れと、今後の解析技術の展望についてまとめた。最近の空間分解能の向上した解析技術の様子や新しい技術展開については、顕微鏡法を中心に、具体的事例を少し述べた。もちろん、分光学的手法やX線回折法においても同様な事例はたくさんあるが、筆者の専門性が顕微鏡法にあるので、本報ではそれらはあまり触れなかった。

現状の厳しい鉄鋼環境の中で製品の競争力を高めていくためには、各製品の特徴を材料物性面まで徹底的に解析しなければならない。更によりコストダウンされたプロセスを考える上では、各工程で起きている現象の一つでも多く定量化し、より良い方向へ改良していくことが必要である。これらの過程では、ますます最先端の解析技術が必要であり、またそれが少しでも役立っていくことを願いたい。

特に本論でも述べたが、微視的レベルでの動的観察や、各種の対象物の成長・形成過程の時間変化に追従できる解析技術の構築が重要である。更に、電顕や表面解析機器の多くは、今後、最先端のエレクトロニクス技術を多様に取り込んでより高度化するが、それに伴い、解析技術の理論的な裏付けがますます重要になっていくと思われる。装置能力の向上だけでなく、そこで測定対象となっている材料を十分理解した上での解析技術が必要となり、材料研究と解析技術研究を分離することが困難になっていくと予想する。またそこに、従来見落とされていた新しい現象を見つける機会が多く生まれ、21世紀を支える鉄鋼材料が生まれてくることを期待する。

なお本展望記事をまとめるに当たり、当研究部の藤浪真紀主任研究員、林俊一主任研究員、宮嶋俊平主任研究員らから有益な助言を受けたことを付け加える。

参考文献

- 1) Amelinckx, S. : Acta Cryst. B51, 486(1995)
- 2) Shindo, D., Hiraga, K., Oikawa, T., Mori, N. : Electron Microscopy. 39, 449(1990)
- 3) 植森龍治, 佐賀誠, 森川博文 : 日本金属学会会報. 30(6), 498(1991)
- 4) Cerezo, A., Smith, G. : Mat. Sci. Tech. 2B, 513(1994)
- 5) 宝野和博, 岡野竜, 桜井利夫 : 日本金属学会会報. 34(5), 578(1995)
- 6) Takagi, Y., Okitsu, Y., Ukena, T. : Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 332, 255(1994)
- 7) 黒田光太郎, 坂公恭 : 日本金属学会会報. 34(6), 769(1995)
- 8) 鈴木堅市 : 材料と環境. 42, 384(1983)
- 9) 駒井謙治郎, 筑島弘二 : 日本金属学会会報. 33(3), 251(1994)