



入門講座

分析試験法編-7

総論「材料を評価する」

日野谷重晴
Sigeharu Hinotani

住友金属工業(株) 総合技術研究所
研究主幹

Material Characterization-Outline

1 はじめに

今月から「材料を評価する」を開講します。総論に始まり、X線・電子線回折、X線マイクロアナリシス、分析電子顕微鏡、X線吸収端微細構造、介在物・析出相分析と6回連載の予定です。“なーんだ、物理分析じゃないの、あるいはミクロ分析じゃないの”とおっしゃるかも知れません。ちょっと待って下さい。物理分析は、正確には“物理現象を利用した分析法”なのでバルク組成を定量する機器分析も含まれます。また、像観察や結晶構造解析も取り扱いますので「材料を評価する」とした訳です。

ところで前回までは、「元素を定量する」でした。鉄鋼材料の特性はほぼ組成によって決まります。特に強度については、組成が分かっているれば、加工や熱処理条件によってほぼ予測がつかます。したがって、組成が規格化された鋼材が多数ありますし、品質保証のために製造プロセスの実に多くのサイトで「元素を定量する」が行われています。では、「材料を評価する」は何のために行うのでしょうか。いくつかの事例を基に、それを考えてみましょう。また、手法の詳細は次回以降に譲るとして、手法の特徴や限界についてまとめておきたいと思います。

2 材料評価の意義

疲労、応力腐食割れ、水素脆化、溶接割れと、思わぬことで材料の破壊現象に遭遇することがあります。もちろん、加工が適切でなかったり、熱処理が適切でなかったりもしますが、材料に原因があることもあります。この原因究明に「材料を評価する」手法が役立ちます。たとえば、機械部品の疲労破壊を例にとります。破面を肉眼で観察すると、割れがある箇所を起点として広がっていることが分かります。起点部を詳細に観察しようと思えば、走査電子顕微鏡

(SEM)を使って数万倍に拡大して観察することが出来ます。観察によって意外な大きさの介在物を見つけることがあります。SEMに分析機能が付いたX線マイクロアナライザーを使えば介在物の組成から介在物を同定できますし、さらに詳細に調査し、凝固時の偏析によって異常な介在物が存在したことを突き止めることも出来ます。粒界にリン(P)や硫黄(S)が偏析したために靱性値が低下することもあります。このように破壊は平均的な組成が同じであっても、不均一性のために局部的に弱い部分や応力集中源を形成し、それが原因となって発生することがあります。

材料評価の手法は研究・開発の段階でも有効な手段となります。析出強化の研究には、熱処理温度や時間にともなう析出相の変化や析出粒子の数、大きさを解析することが必須です。また、耐食材料の研究では、腐食生成物の分析や、不動態皮膜の組成や形態の観察、孔食の原因となる組織異常の解析等、目的に合わせて種々の評価手法が使われます。

鉄鋼材料の特性には組成と直接関係しないものもあります。例えば、薄鋼板のプレス成形性や電磁鋼板の電磁特性は材料の集合組織と密接な関係があります。したがって、X線回折に基づく結晶方位解析や再結晶による集合組織形成の解析に電子線回折が応用されます。表面や界面反応をとともう現象、例えば、酸化や腐食、メッキやクラッド等も結晶方位が関係する分野です。

上述のような構造敏感な機能を解析するのに材料評価法が役立つわけです。次に具体的な事例を基に考えてみましょう。

3 材料評価の事例

3.1 界面の評価

異種金属材料の接合界面には、相互拡散によって界面に反応層が形成します。例えば、クラッド材料では、この反応層を構成する相の種類や厚みは接合強度に大きな影響を与えます^{1,2)}。反応層の厚みが1 μm を越える場合には、断面試料を電子線マイクロアナライザー(EPMA/Electron Probe Micro Analyzer)で分析することができます。しかし、反応層が薄くなると透過電子顕微鏡に半導体のX線検出器(EDS/Energy Dispersive Spectroscopy)がついた分析電子顕微鏡で分析することになります。同じ電子線プローブを使って特性X線で分析する装置ですが、TEMの場合は100nm程度と薄い試料を用いるので、図1に示すように試料内での電子拡散が抑えられ、空間分解能が上がります。

界面は腐食にも影響を与えます。図2はNi基合金の粒界におけるCr欠乏層を分析電子顕微鏡(TEM)で分析した例で、100nm程度のCr欠乏層におけるCrの濃度分布を測定することが出来ます。最近の電界放射型電子銃を備えたTEMでは、サブナノメートルのプロブ径で、数ナノメートルの空間分解能で分析が可能になっています。

さらに界面層がナノメートルを切るような原子層オーダーになると、断面から組成分析をすることは困難であり、例えば、結晶粒界への不純物の偏析は超高真空中で粒界断面を露出させ、表面分析手法で分析することになります。

3.2 析出物・介在物の評価

鋼中の析出物は強度や靱性、耐食性および再結晶過程での結晶粒成長に大きな影響を与えます。したがって、析出物の種類、大きさ、分布状態を把握することは材料開発にとって重要なことです。これら鋼の性質に影響を与える析出物はサブミクロンの大きさとなるため、TEMによる観察が主流となります。TEM観察には薄膜試料が必要となりますが、析出物だけを抽出する抽出レプリカ法と、材料を直接研磨し薄片化する方法とがあります。従来の電気化学研磨法に加えて、最近では、イオンミリング法や収束イオンビーム法(FIB/Focused Ion Beam)などの装置が普及し、材料を直接薄片化することが容易になっています。薄片試料のTEM観察の利点は、転位や積層欠陥あるいは粒界への析出と言った析出サイトの把握や、析出物とマトリックスを含む電子線回折像から析出物とマトリックスとの結晶方位関係を解析することができることです。

非金属介在物の場合は、大きさもサブミクロンから数十ミクロンと範囲が広く、主にEPMAによって分析されま

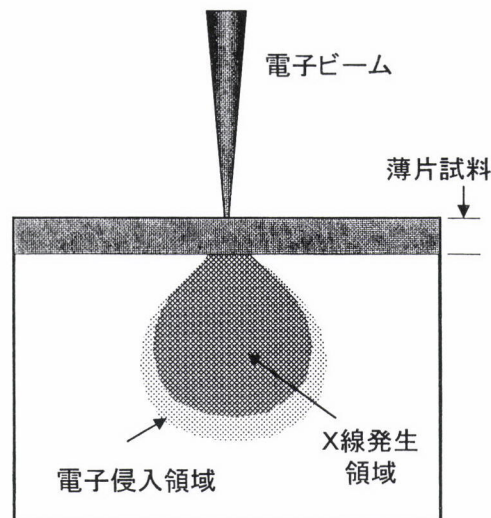


図1 試料中への電子線侵入とX線発生領域の模式図

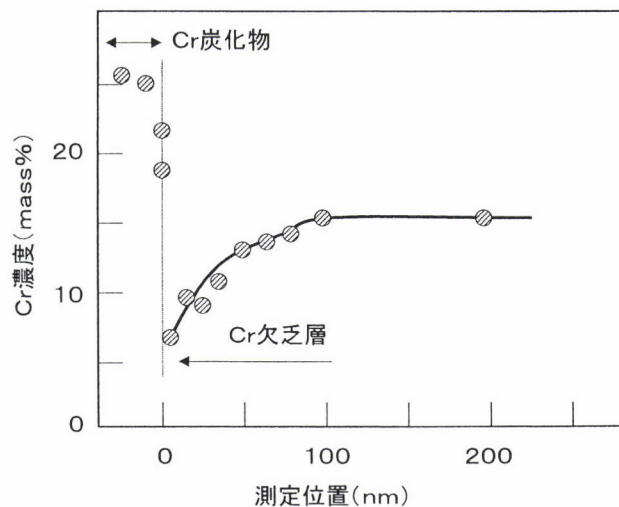


図2 Ni-15Cr-10Fe合金中Cr欠乏層の分析電子顕微鏡による分析例

す。また、凝固偏析との関連で評価することが多いので、広い視野の観察が必要であり、ブロック状試料を自動的に動かし、自動分析するマッピングアナライザーと呼ばれる装置もあります。画像処理技術との組み合わせにより、介在物の種類別にサイズ分布を測定することもできます。

介在物は疲労、応力腐食割れ、水素脆化などの破壊現象に大きな影響を与えます。また、最近では、介在物がフェライト変態核となるオキサイドメトラジー³⁾としても注目されています。介在物が材料特性に与える興味ある例とし

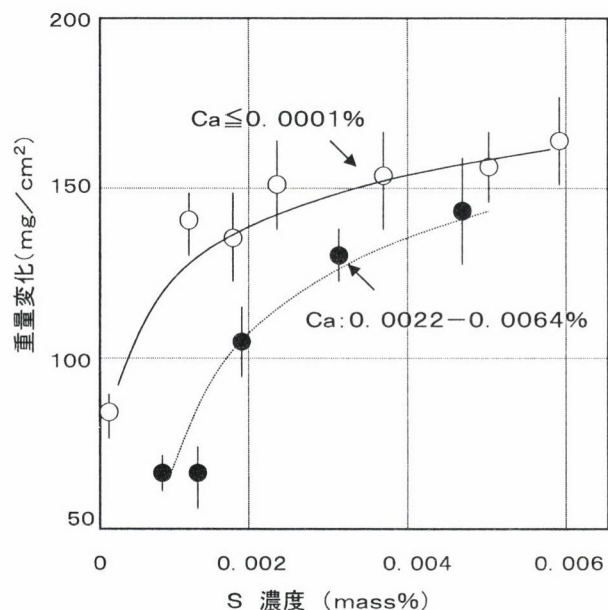


図3 Si含有オーステナイトステンレス鋼の高温酸化におよぼすSの影響

て、ステンレス鋼の高温酸化の例を示しましょう。Si含有オーステナイト系ステンレス鋼(19Cr-13Ni-3.5Si)の高温酸化は図3に示すようにS量の影響を受け、S量が高いと酸化が著しいことが分かります⁴⁾。初期の酸化の状況を光学顕微鏡で注意深く観察すると、図4に示すように介在物の周囲で明色となり、正常部の暗色と異なることが分かります。初期酸化で酸化皮膜が薄いため、2次イオン質量分析法(SIMS/Secondary Ion Mass Spectrometry)とオージェ電子分光で分析すると、明色部はFe-Mn-Cr-Oスピネル系酸化物であり、暗色部は正常な Cr_2O_3 となっていることが分かりました。ところで、酸化前の介在物をEPMAで分析すると、極低S鋼ではAl-Mg-Ca-O系酸化物、高S鋼ではMnSでした。しかし、1000から1200℃の高温に加熱すると、表面のMnS介在物はMn-Cr-O系酸化物に変化し、介在物の周囲でCrの欠乏層を生じることが分かりました。Cr欠乏層のため、図5に示すように介在物周辺では耐酸化性に優れる Cr_2O_3 が生成できず、スピネル酸化物となって酸化が進むことが解析されています⁵⁾。

介在物・析出物の分析法には上述のマイクロ分析法の他に抽出分離定量法と呼ばれるマクロな分析法があります⁶⁻⁸⁾。この方法は図6に示すように、マトリックスと介在物の化学的な性質の差を利用して、マトリックスを溶解させ、介在物のみを抽出分離し、その組成や量を定量するものです。一度に数多くの介在物の分析が可能であるため、顕微鏡法に比べて信頼性の高い評価法となっています。また、抽出した介在物を粒度分布計で測定すると粒度分布を解析することも出来ます⁹⁾。鋼板の熱処理条件による析出

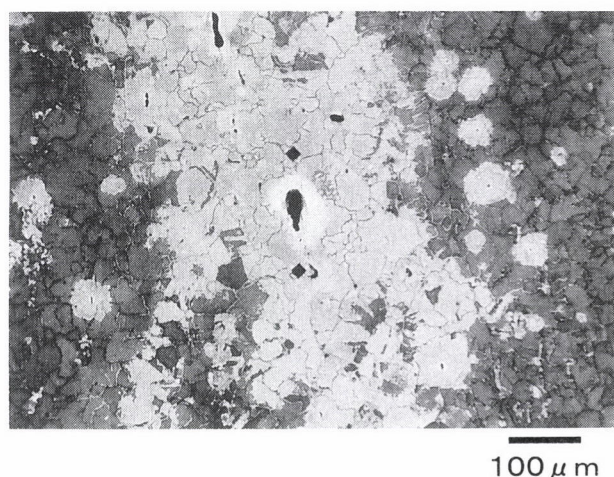


図4 介在物周辺における異常酸化の光学顕微鏡観察

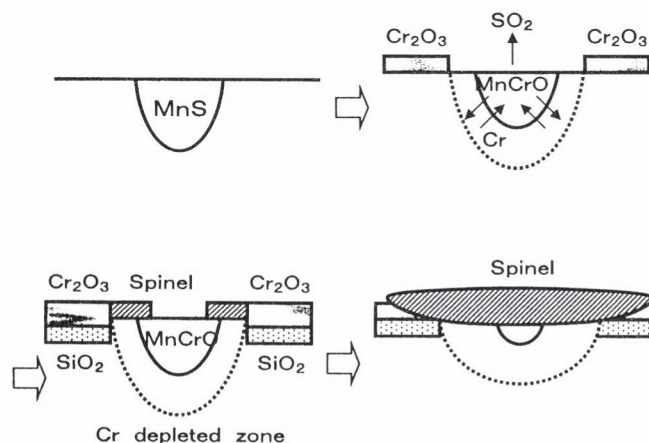


図5 Si含有オーステナイトステンレス鋼のMnS介在物周辺における異常酸化挙動の模式図

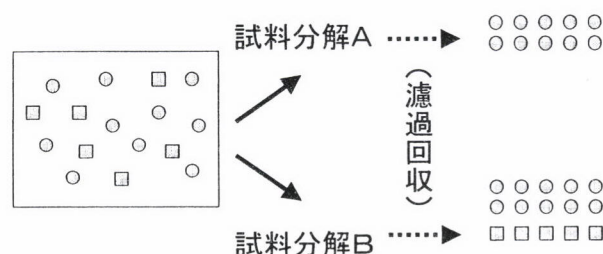


図6 抽出分離定量法の模式図

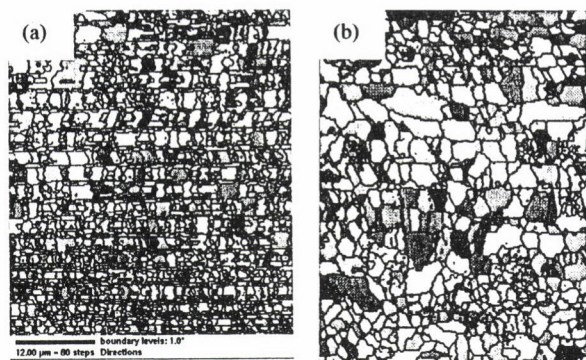
相とその量の変化や、溶鋼の精錬過程における介在物の種類とその量の変化を把握する上で有効な手法となっています¹⁰⁻¹²⁾。

3.3 結晶方位の評価

薄鋼板のプレス加工性や電磁鋼板の磁気特性では、多結晶体である鋼板の平均的な結晶方位が特性に影響を与えます。例えば、薄鋼板のプレス加工における深絞り性の指標である γ 値は鋼板の $\{111\}<110>$ 結晶方位集積度の影響を受け、集積度が上がると γ 値が大きくなって、深絞り性が向上します¹³⁾。このような平均的な結晶方位の集積度は、X線回折測定の結果を極点図として表されます。

また、表面結晶粒の方位測定法として、電子線チャンネルリングパターン法(ECP, Electron Channeling Pattern)と電子線後方散乱法(EBSD, Electron Back Scattering Diffraction)あるいは、OIM, Orientation Imaging Microscopy)があります。ECP法は、10 μ m径程度の空間分解能であるのに対し、最近使われ始めたEBSD法では、0.2 μ mの微小領域の方位解析が可能で、鋼板の表面結晶粒毎を方位解析する分解能を持っています。EBSDは、擬コッセルパターンを原理としており、方位解析の自動化によって、EPMAの組成マッピングのような結晶方位マッピングを得ることが出来ます。測定結晶粒の数を増やせば、特定方位の集積度や、極点図形を作成することも可能です。図7は鋼結晶粒の超微細化の過程をEBSDで観察したもので、

(1) 1度以上の方位差で粒界を表示



(2) 15度以上の方位差で粒界を表示

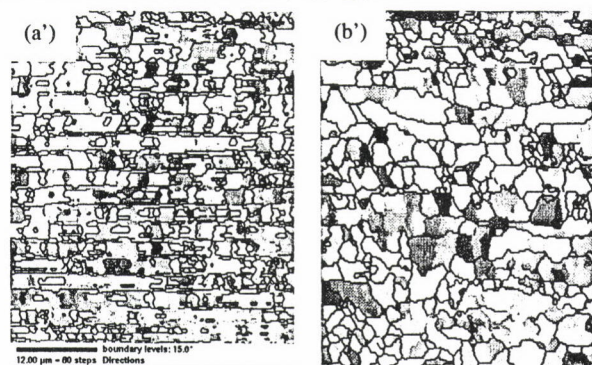


図7 加工熱処理したC-Mn鋼の結晶粒のEBSD測定
(結晶粒が微細な鋼の方が小傾角粒界が多い)

亜粒界など強度や靱性に効果がない小傾角粒界を除いた真の結晶粒徑を判断するのに適した方法です¹⁴⁾。なお、図7はカラー表示されていませんが、同一結晶方位をカラー表示することで再結晶過程や集合組織形成の解析に有力な手法となりつつあります。

3.4 結晶構造の評価

物質の同定法として、組成分析の他に、結晶構造から推定する方法があります。鋼中の析出相や鋼表面のスケール・さびの同定、メッキあるいは浸炭・窒化等の表面処理皮膜の同定にX線回折や電子線回折が使われます。特に、X線回折は結晶系や格子面間隔を含むデータベース(Powder Diffraction File, International Centre for Diffraction Data出版)が豊富であり、X線回折プロファイルから推定できる物質を表示する装置も市販されています。一方、電子線回折は、精度はX線回折に比べて劣りますが、鋼中析出相など微細粒子の同定に適します。

酸化スケール等の非金属でラマン散乱するものはラマン散乱スペクトルから結晶構造を識別することが出来ます。ラマン散乱のピーク強度は構成元素の影響を強く受け、図8に示すスピネル系酸化物の例のように構成元素を含む物質の半定量的な同定が可能となります¹⁵⁾。

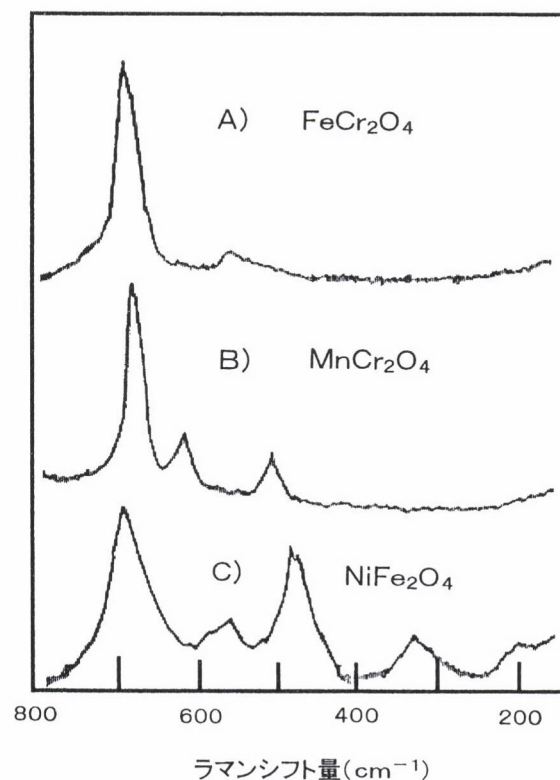


図8 スピネル酸化物のラマン散乱スペクトル
A), B) : 正スピネル C) : 逆スピネル

しかし、未知物質の原子位置を含む結晶構造の精密な決定は容易ではありません。詳細は他に譲らねばなりませんが、一般には単結晶を用いたX線回折測定から結晶群、結晶構造因子、結晶構造因子の位相を数値解析する必要があります。粉末試料で結晶構造が予測可能であれば、X線回折パターンの位置や形状のフィッティングから求めるリートベルト法によって結晶構造を決定することが行われています¹⁶⁾。

4 まとめ

種々の手法について、その有用性を紹介しましたが、それぞれに長所・短所があり、目的にあった手法を選ぶことや手法を組み合わせる使うことが肝要です。例えば、マイクロ分析を行いたい時に、まずどの程度の領域の分析が可能か、次に分析可能元素、感度(あるいは定量下限)、定量性を考慮する必要があります。分析領域が小さくなればなる程、そこに存在する原子数も減少する訳で、一般には空間分解能と感度・精度とは相反することになります。試料調整の工夫や他の手法との組み合わせで解決することもあります。場合によっては定量をあきらめ定性的な結果に甘んじなければなりません。時々、装置や手法の限界をわきまえないで、結果が一人歩きするのを見かけますが、技術者として慎まねばなりません。

“材料を評価する”—総論のまとめとして、表1に種々の手法の特徴をまとめておきます。表中の数値は一応の目安です。試料や測定条件によって大きく変化するものもありますので、詳細は次回以降の講座を理解して使って下さい。本講座が研究・開発において、“材料を評価する”に役立てば幸いです。

(次回「X線回折法(XRD)、電子回折(ED)」)

参考文献

- 1) S. Hinotani and Y. Ohmori : Trans. Jpn. Inst. Met., 29 (1988), 116.
- 2) 日野谷重晴：鉄と鋼, 75 (1989), 1695.

表1 各種手法とその特徴

手法	空間分解能	分析元素	定量性	情報深さ	状態分析
EPMA	$\geq 1 \mu\text{m}$	B以上	◎	$\sim 1 \text{m}$	△
SEM/EDS	$\geq 1 \mu\text{m}$	Na以上	○	$\sim 1 \text{m}$	×
TEM/EDS	$\geq 10 \text{nm}$	Na以上	○	—	×
オージェ電子分光	$\geq 0.1 \mu\text{m}$	Li以上	△	$\sim 0.1 \text{m}$	○
光電子分光	$\geq 5 \text{mm}$	Li以上	○	$\sim 0.1 \text{m}$	◎
2次元質量分析	$\geq 1 \mu\text{m}$	H以上	△	$\sim 10 \text{nm}$	△
X線回折	$\geq 5 \text{mm}$	—	—	$\sim 20 \text{m}$	—
ECP	$\geq 10 \mu\text{m}$	—	—	$\sim 1 \mu\text{m}$	—
EBSD	$\geq 0.2 \mu\text{m}$	—	—	$\leq 0.1 \mu\text{m}$	—
電子線回折	$\geq 10 \text{nm}$	—	—	—	—
ラマン散乱	$\geq 1 \mu\text{m}$	—	—	物質依存大	○

- 3) 若生昌光：まてりあ, 35 (1996), 1311.
- 4) 富士川尚男, 村山順一郎, 藤野允克, 諸石大司, 庄司雄次：鉄と鋼, 67 (1981), 159.
- 5) 富士川尚男, 村山順一郎, 藤野允克, 諸石大司：鉄と鋼, 67 (1981), 169.
- 6) 前川静弥：鉄と鋼, 55 (1969), 381.
- 7) 田口 勇：分析化学, 22 (1973), 359.
- 8) 成田貴一：鉄と鋼, 73 (1987), 67.
- 9) 千野 淳：ぶんせき, (1995), 20.
- 10) S. Hinotani, J. Endoh, T. Takayama, N. Muzui and Y. Inokuma : ISIJ Int., 34 (1994), 17.
- 11) 高山 透, 日野谷重晴, 石黒三岐雄, 黒澤文夫, 安原久雄, 源内規夫, 千野 淳, 九津見啓之, 儀賀義勝, 助信 豊, 内山雅夫, 石井 実：鉄と鋼, 82 (1996), 147.
- 12) 蔵保浩文, 高山 透, 日野谷重晴, 城田良康：鉄と鋼, 82 (1996), 1017.
- 13) 長嶋晋一編著：集合組織, 丸善(株), (1984), 268.
- 14) 足立吉隆, 富田俊郎：鉄と鋼, 投稿予定
- 15) 松田恭司, 日野谷重晴, 山中和夫：鉄と鋼, 79 (1993), 48.
- 16) 虎谷秀穂：日本金属学会報, 28 (1989), 189.

(1998年7月30日受付)