



放射光の鉄鋼研究への応用-3

鉄鋼材料研究用実験ステーション「フォトンファクトリーBL-3A」

Experimental Station for Researches on Steel “Photon Factory BL-3A”

川崎宏一

Koichi Kawasaki

新居浜工業高等専門学校
高度技術教育研究センター長

1 はじめに

フォトンファクトリー（以下PF）は1982に供用開始したが、1996頃までにPFで行われた鉄鋼材料研究がレビューされている¹⁻³⁾。その後、1997にSPring-8が供用を開始し、研究が拡大・発展し現在に至っている。金属系材料研究開発センターにおいても放射光活用について調査が行われた⁴⁾。また、2002には産業利用の観点からのレビューが行われている⁵⁾。なお、放射光を利用した鉄鋼材料研究は決してメインとは言えず、特別な分野と見られていた。しかし、SPring-8の構築・発展、SPring-8側の産業利用支援体制の強化により、各研究者が成果を挙げられ、研究の厚みが出てきたと言える。海外においては、鉄鋼材料研究は主としてESRFで応力、めっき、トモグラフィー等の取り組みが行われてきた。現在、国内外に渡り、総じて普及の途上にあり、今後、本格的な応用・成果に発展していくものと思われる。なお、本シリーズでは各分野において専門の諸先生方が執筆されておられるので、諸先生方の執筆分野や研究成果については割愛した。

2 放射光の特徴と鉄鋼材料研究

放射光はその強さにまず第1の特徴がある。強いということは、検出感度の向上、短時間測定が可能となり、従来困難であった「動的観察」及び「その場観察」の道も開けてくる。すなわち、ストーリー作り、メカニズム解明に寄与し、鉄鋼材料研究の進展、開発のキー発見につながっていくと考えられる。第2の特徴としては波長を自由に選択できることが挙げられる。短い波長を選べば、鉄鋼材料を透過させて内部の情報が得られるし、製造工程のシミュレートのような環境下での実験も可能となる。次にビームの平行性が高いことが放射光の第3の特徴であり、イメージング・像観察での空間分

解能に優れている。

このような放射光の特徴を生かして、1990にはPFに本格的な鉄鋼材料研究用の実験ステーションBL-3A⁶⁾が立ち上がった。図1に示すような放射光用X線回折装置が設置されている⁷⁾。この実験装置は寸法が大きく、実物試料を用いた実験に適しており、試料搭載部に高温加熱炉等を装着することが可能である。1995までに、蛍光XAFSを可能とするなどのアップグレードが行われた^{8,9)}。引き続いて以下の改良が行われている¹⁰⁻¹²⁾。イメージングプレート読み取り装置が真空吸着型で考案されて、イメージングプレートを用いた低角度入射X線回折法システムが導入された。また、アモルファス多層膜による透過フィルターの設置によりS/N比が改善された。なお、この様なPF-BL3Aでのゴニオメーターやモノクロメーターに関する開発技術はSPring-8のビームラインにも応用されている。主にこの装置を用いて以下の研究がなされた。



図1 放射光用X線回折装置
フォトンファクトリーに設置されている。人物は筆者である。

3 これまでの研究

3.1 結晶粒投影法

鉄鋼の熱処理工程をシミュレートし、結晶粒方位分布の加熱による変化を追跡し、材料特性変化のメカニズムを解明することは重要な課題である。ところが実験室X線源を用いた point-by-point 法ではこのような追跡は不可能である。筆者らは高感度の二次元検出器イメージングプレートを採用し、結晶粒方位分布変化の動的観察を可能にする「結晶粒投影法」を開発し、高温観察に応用することに成功した¹³⁻¹⁵⁾。図2に結晶粒投影法の模式図を示す。

電磁鋼板の試料片を加熱炉内にセットし960℃に達したところで等温保持し、2次再結晶粒生成を高温観察した。その経過を図3に示す。加熱後240 sに、突然激しい結晶粒方位

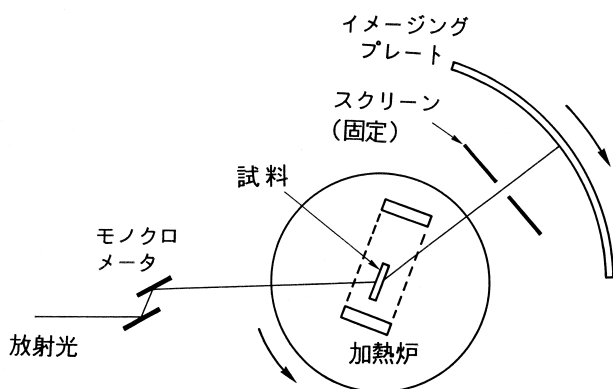


図2 結晶粒投影法の模式図
試料をセットした加熱炉を回転させると同時に、イメージングプレートを反対方向に同期させて回転させると結晶粒が投影される。

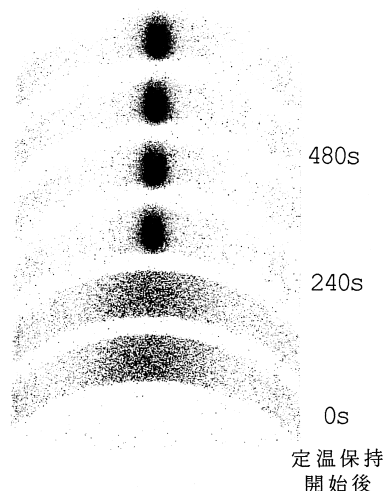


図3 電磁鋼板の960℃定温保持中繰り返し測定した結晶粒投影図 {100} 極点図の北極近傍、試料回転角度範囲：10°、投影時間：各40s、測定周期：120s。
低鉄損ゴス方位粒の潜伏期間後の爆発的な粒成長を示す。時間表示は高温保持を開始してから経過時間（秒）である。

分布の集中が生じ、鉄損の低いゴス方位粒の出現を表す鋭いピークが形成された¹³⁻¹⁵⁾。パターンを拡大して観察すると、先行して成長した粒をゴス方位粒が追い抜いて、急激に成長する、との知見が得られた。

図4に示すようにオーステナイト域での高温極点図を初めて測定した。Mn-Nb-Ti系冷延鋼板では、逆変態（加熱）ではなく変態（冷却）時にバリエーション選択が生じ高加工性が得られるとの知見を得た¹⁶⁾。

Al合金の冷間圧延状態を示すなめらかに連続した投影パターンから再結晶粒がスポットとして現れる様子を常温で観察した。図5に示すように粒径が減少し、粒の数が増加するとともに、立方体方位が粒成長とともに弱体化し、450℃ではほぼゼロになるとの知見が得られた¹⁷⁾。

セミプロセスの無方向性電磁鋼板のテンパーローリングによる集合組織形成メカニズムについて結晶粒投影法により常温で測定した。表面粗度が小さなスムーズロールによる圧延鋼板の方が、粗いラフロールに比べ、{111} <112>方位粒の集積が {110} <001>方位粒よりも強い、との知見を得た¹⁸⁾。

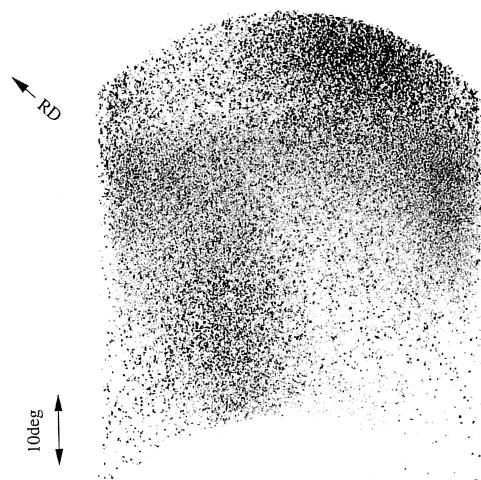


図4 Mn-Nb-Ti系冷延鋼板の高温極点図
{100} 極点図 960℃（オーステナイト域）で、試料回転角度範囲56°を110sで測定した。

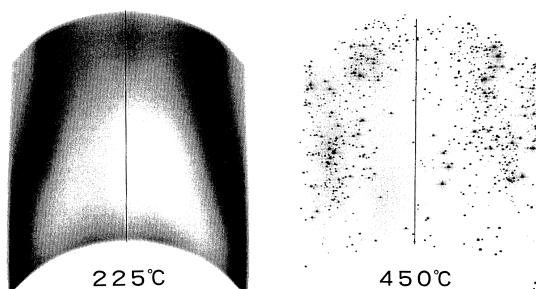


図5 Al-5%Mg合金の再結晶粒成長過程の常温極点図
{100} 極点図 温度は熱処理温度 試料回転角度範囲56°を110sで測定した。

3.2 X線テレビによる像観察法

連続波長の白色放射光は結晶の微妙な変形や回転に際しても像移動が少なく、動的X線テレビ観察に適している。サチコンカメラで回折スポットを捉えて、プロセッサにより像を強調して、ビデオレコーダーに記録する手法で観察した¹⁹⁾。

電磁鋼板の2次再結晶粒成長過程をX線テレビによって高温観察した¹⁶⁾。図6に示すように電磁鋼板の巨大粒の成長界面の移動挙動を960℃においてX線テレビにより初めて観察し、突出位置から成長界面が優先的に移動するとの知見を得た。この研究により高温での粒成長速度が実測可能となり、実用性の高い研究につながった。図7に示すように電磁鋼板の粒成長速度の温度依存性を明らかにすることができた。すなわち、ゴス方位粒と鉄損が高い粒の成長速度の差が最も大

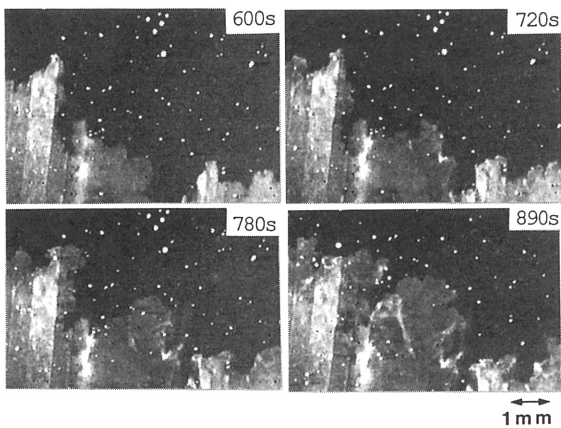


図6 電磁鋼板の2次再結晶粒成長過程のX線テレビによる高温観察 960℃定温保持中で画面右肩に経過時間を示す。ビデオ収録画像を撮影した。写真中の白い点と縦縞はノイズで、テレビ像とは無関係である。

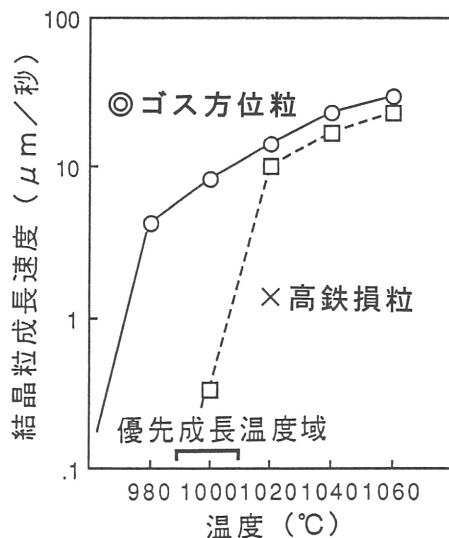


図7 電磁鋼板の粒成長速度の温度依存性
ゴス方位粒と高鉄損粒の成長速度の差が最も大きい温度域ではゴス方位粒が優先成長し、鉄損が低減するとの知見を得た。

きい温度域を把握できた²⁰⁾。この研究は継続して行われている^{21, 22)}。

また、Fe-3%Si合金の双結晶粒界の移動挙動を初めて高温観察した²³⁾。図8に像を示すが、観察は粒界の湾曲度の増加を観察するSun & Bauerの方法に基づいて行い、対応粒界の移動度がランダム粒界より大きいことを示した。また、移動挙動は駆動力に強く依存することも示した。

実用工業材料においては、凝固過程の直接観察が重要であるが、従来、金属材料では困難とされ、透明かつ低融点の有機物質を利用して行われてきた。図9に示すように、鉄の凝固過程が観察され、樹枝状の凝固模様が明瞭に認められた²⁴⁾。

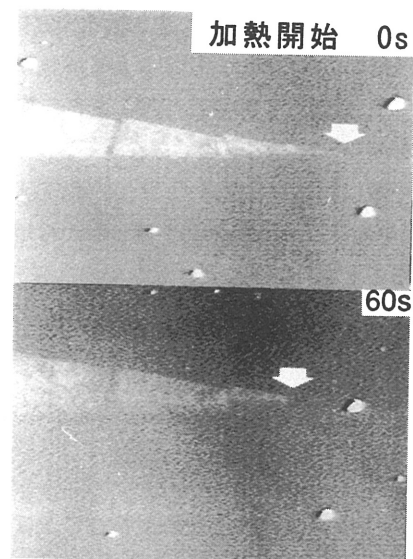


図8 Fe-3%Si合金の双結晶粒界の移動挙動のX線テレビによる高温観察
対応粒界の観察 997℃定温保持中で画面右肩に経過時間を示す。結晶粒の先端が丸くなり、曲率が減少する様子が認められる。

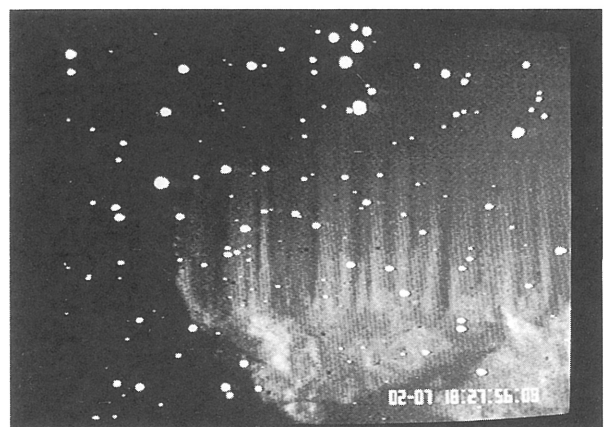


図9 Fe-3%Si合金のX線テレビ法による凝固過程の高温観察
厚さ0.3mmの単結晶板を温度勾配下での凝固過程の観察。樹枝状の凝固模様が明瞭に観察されている。写真中の白い点はノイズで、テレビ像とは無関係である。

反射法によれば、透過法に比べ、より鮮明な像が得られる。図10に電磁鋼板巨大結晶表面の常温でのトポグラフィ写真を示す。表面に現れた結晶粒の亜粒界模様の明瞭な観察に成功し、粒中心の核を起点として放射状に成長して結晶粒が形成されることを初めて示した²⁵⁾。

3.3 めっき解析

強力な放射光は表面の解析にとっても待望されたX線源といえる。表面の解析のためには反射法の研究が必要となるが、ノイズの低減、測定配置の物理的制約の克服など、特別な工夫を要する。

寒冷地向け自動車用めっき鋼板は岩塩散布のため高度の防食性が要求される。試料上の微小領域走査法を考案し、X線回折法により塗膜非剥離のままで塩水散布大気暴露試験材を解析し、図11に示すように、初期腐食生成物がシモンコライトであることを初めて解明した²⁶⁾。また、腐食の進行に伴い金属亜鉛が初期腐食生成物であるシモンコライトに変化する様子も明瞭に認められた。

図12に示すように、めっき液を流しながら電析過程を動的に解析することを目的とした、その場構造解析システムを構築した。Fe上のZn電析過程は、基板面方位の影響を強く受ける前期段階と、過電圧理論から推測される優先成長面方位となる後期段階に分けられることが明らかになった^{27, 28)}。

3.4 その他

Ni-Zn系ソフトフェライトの磁気特性に及ぼすメカニカルアロイングの効果を透過XAFS (X線吸収微細構造)²⁹⁾解析

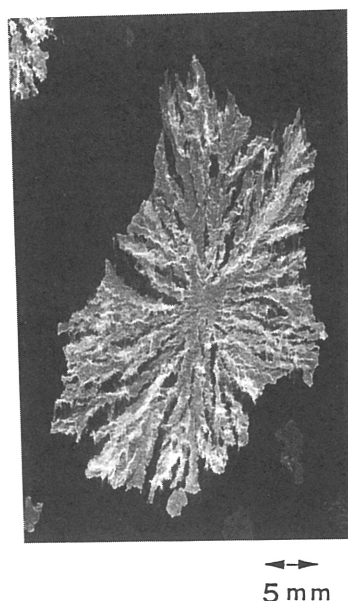


図10 電磁鋼板巨大結晶表面の常温でのトポグラフィ写真
粒内の亜粒界模様の明瞭に観察し、粒中心の核を起点として放射状に成長して結晶粒が形成されることを初めて示した。

を利用して解析した。原料粉は結晶性であるが、MA処理粉はアモルファスであること、マグネタイト型の原子配列に近いことが推定された³⁰⁾。

また、PFの放射光用X線回折装置での蛍光XAFS法等により、超低濃度の元素の解析が行われた³¹⁻³³⁾。例えば、イメージングプレート上の回折アーチ及び蛍光XAFSによるCu添加鋼中の微細Cu析出物の解析が行われた。

4 今後の発展と未来

強力X線源としての放射光は、さらに、輝度・平行性が改善されつつある。検出器の点でも、イメージングプレート、SSD (半導体検出器)³⁴⁾、CCD (電荷結合素子)³⁵⁾、サチコンカメラ³⁶⁾等にわたり充実しつつある。鉄鋼材料研究においても、放射光の適用が広がり、応用手法の研究が進みつつ

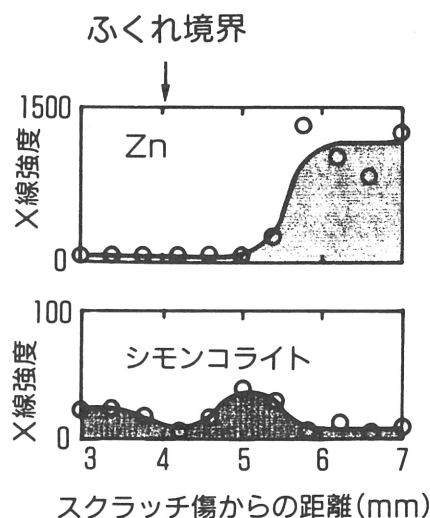


図11 自動車用亜鉛めっき鋼板の腐食過程の塗膜非剥離観察
腐食の進行に伴い金属亜鉛が初期腐食生成物であるシモンコライトに変化する様子が明瞭に認められる。

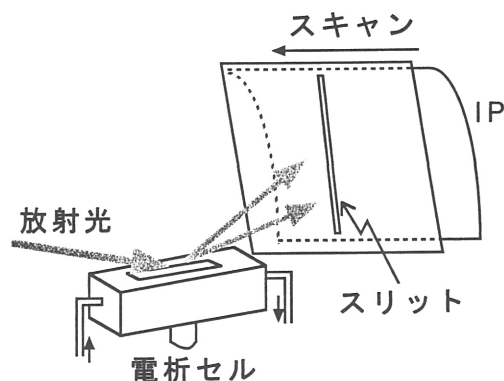


図12 めっき電析過程のその場構造解析システム
めっき液を流しながら電析過程を動的に解析することができる。IPはイメージングプレート。

ある。本シリーズでも多くの成果が紹介されている。本稿では、最近発展してきた、放射光の平行性改善により出現した動的屈折イメージング法と、コンピュータによる画像処理技術を駆使した放射光トモグラフィーについて述べ、未来を展望したい。

4.1 動的屈折イメージング法

Sn-Bi合金の一方凝固過程が幅の急拡大する経路において観察されている。図13に示すように、吸収コントラストも利用して、デンドライトがコーナーを通過した後に幅方向に広がる途中で、デンドライトアームが溶断し、異結晶が形成される過程の観察に初めて成功した³⁷⁾。サチコンカメラを用いて、連続したデジタル画像として保存される。このような研究により凝固過程を制御しタービンプレードなど単結晶材料の品質向上が期待される。

また、発泡アルミニウムの圧壊過程の常温での動的観察も行われている。1 mm/minの圧縮速度でCCDカメラを用いて、鮮明に画像がとらえられている³⁸⁾。

4.2 放射光トモグラフィー

SPring-8においては吸収コントラストを用いたサブミクロンの解像度によるマイクロトモグラフィー観察が行われている。図14に示したSn-Pb合金³⁹⁾、及びポーラスAl⁴⁰⁾のマイクロトモグラフィーにより、詳細な立体ラメラ構造が明らかになった。ESRFでは、発泡Al合金の圧壊試料のトモグラフィー観察⁴¹⁾やAl複合材料の引張り＝その場でのトモグラフィー観察⁴²⁾が行われている。

このような3次元観察は解析には不可欠な手法であるが、マイクロ化すれば測定時間が増大するため、動的トモグラフィーの実現はまだ困難である。現在、外場の負荷を中断して測定を行う「その場観察」は可能となってきた。2次元像観察では、像の重なりが生じるうえに、鉄鋼材料では試料を薄くせざるを得ず、実験のシュミレート性に課題がある。未来における動的トモグラフィーの実現が望まれる。

4.3 未来へ

SPring-8、PFをはじめ、立命館大の軟X線XAFS等も含めて、多くの放射光利用施設が整備されてきた。放射光利用のための実験装置・システムも同時に発展しつつあり、手法も多様化してきている。放射光がまだPR不足で、選択枝に入っていない企業・研究者も多いと思われる。これは放射光利用が従来サイエンスを主体としてきており、工学的なPR、手法開発が遅れていることにも起因しているが、現在、状況は改善されつつある。鉄鋼材料研究に携わる者としては、既存の放射光利用手法の適用拡大のための応用研究への取り組

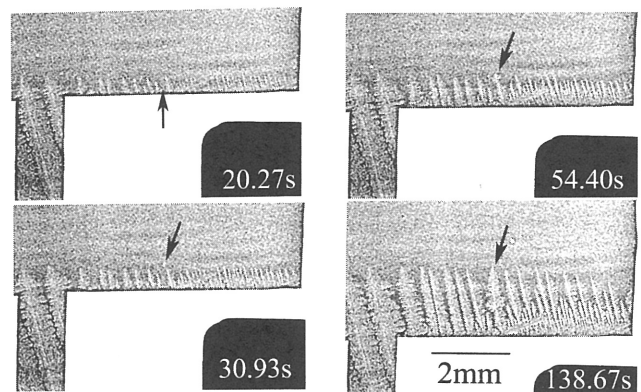


図13 Sn-Bi合金の凝固過程の屈折イメージングによる高温観察。温度勾配下での凝固開始後の経過時間を画面に示す。幅の急拡大する経路においてデンドライトアームが溶断し、異結晶が形成される過程の観察に初めて成功した。

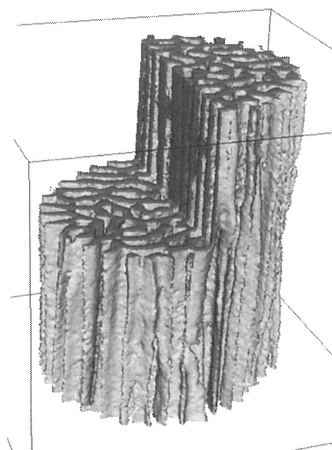


図14 Sn-Pb合金のマイクロトモグラフィー。Sn-Pb共晶のPb相の画像のみ抽出した。直径は100 μm。詳細な立体ラメラ構造が明らかになった。

みが望まれるし、かつ、新手法開発へのチャレンジも行っていけば、素晴らしい未来が開けると考えられる。

本稿作成にあたり、協力いただいた曙ブレーキ工業(株)高木康夫博士、SPring-8飯野潔氏に謝意を表す。

参考文献

- 1) 川崎宏一：実用シンクロトン放射光，光量子科学技術推進会議編，日刊工業新聞社，(1997)，224。
- 2) 川崎宏一：表面，35 (1997)，326。
- 3) 川崎宏一：Radioisotopes，47 (1998)，517。
- 4) 放射光活用の提言－放射光活用調査部会報告書－，金属系材料研究開発センター，(1999)
- 5) 飯野潔：工業材料，50 (2002) 6，70，50 (2002) 7，73。
- 6) S. Sasaki, T. Mori, A. Mikuni, H. Iwasaki, K.

- Kawasaki, Y. Takagi and K. Nose : Rev. Sci. Instrum., 63 (1992), 1047.
- 7) K. Kawasaki, Y. Takagi, K. Nose, H. Morikawa, S. Yamazaki, T. Kikuchi and S. Sasaki : Rev. Sci. Instrum., 63 (1992), 1023.
 - 8) Y. Takagi, T. Kikuchi, T. Mizutani, M. Imafuku, S. Sasaki and T. Mori : Rev. Sci. Instrum., 66 (1995), 1802.
 - 9) T. Kikuchi, Y. Takagi, T. Mizutani, S. Sasaki, T. Mori and H. Kohzu : Rev. Sci. Instrum., 66 (1995), 1706.
 - 10) Y. Takagi, T. Kikuchi and C. Katayama : J. Synchrotron Radiation, 5 (1998) 854.
 - 11) Y. Takagi and M. Kimura : J. Synchrotron Radiation, 5 (1998) 488.
 - 12) Y. Takagi and M. Imafuku : J. Synchrotron Radiation, 5 (1998) 603.
 - 13) 川崎宏一, 岩崎博 : 放射光, 5 (1992), 239.
 - 14) K. Kawasaki, H. Iwasaki, H. Kawata and K. Nose : Rev. Sci. Instrum., 63 (1992), 1110.
 - 15) K. Kawasaki and H. Iwasaki : J. Synchrotron Radiation, 2 (1995), 49.
 - 16) N. Yoshinaga, K. Kawasaki, H. Inoue, B. C. De Cooman and J. Dilewijns : Conf. Book Int. Symp., Modern LC and ULC Sheet Steels for Cold Forming : Processing and Properties, (1998), 569.
 - 17) K. Kawasaki, M. Koizumi and H. Inagaki : J. Synchrotron Radiation, 5 (1998), 1139.
 - 18) T. Shimazu, M. Shiozaki and K. Kawasaki : J. Mag. Mat., 133 (1994), 147.
 - 19) 川崎宏一, 松尾宗次, 牛神義行, 河田洋 : 鉄と鋼, 77 (1991), 2044.
 - 20) Y. Ushigami, K. Kawasaki, T. Nakayama, Y. Suga, J. Harase and N. Takahashi : Mater. Sci. Forum, 157-162 (1994), 1081.
 - 21) Y. Ushigami, S. Nakamura, S. Takebayashi and S. Suzuki : Proceedings of Grain Growth in Polycrystalline Materials, (1998), 491.
 - 22) Y. Ushigami, K. Murakami and T. Kubota : Materials Science Forum, 408-412 (2002), 973.
 - 23) 市川活之, 上田利行, 連川貞弘, 吉富康成, 松尾征夫, 川崎宏一, 中島英治, 吉永日出男 : 鉄と鋼, 82 (1996), 471.
 - 24) T. Matsumiya, W. Yamada, T. Ohashi and O. Nitono : Metal. Trans., 18A (1987), 723.
 - 25) 牛神義行, 川崎宏一 : まてりあ, 34 (1995), 552.
 - 26) K. Nose, K. Kawasaki, K. Hayashi, H. Morikawa and S. Sasaki : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 280 (1993), 557.
 - 27) 今福宗行, 黒崎将夫, 川崎宏一 : 鉄と鋼, 85 (1999), 180.
 - 28) 黒崎将夫, 今福宗行, 川崎宏一 : 鉄と鋼, 89 (2003), 54.
 - 29) X線吸収分光-XAFSとその応用一, 太田俊明編, アイビーシー, (2002)
 - 30) 武智弘, 大崎知恵, 鹿谷昇, 小田伸昭, 川崎宏一 : 粉体および粉末冶金, 44 (1997), 668.
 - 31) Y. Takagi, Y. Okitsu and Y. Ukena : Mat. Res. Symp. Proc., 332 (1994), 255.
 - 32) M. Tanaka, M. Morita, S. Takebayashi, S. Hayashi, Y. Takagi and M. Hashimoto : Proc. 7th Int. Symp. On Superconductivity (ISS 94) (1995), 693.
 - 33) M. Imafuku, T. Mizutani, Y. Takagi and Y. Okitsu : Proc. Int. Conf. on Microstructures and Functions of Materials (ICMFM 96), (1996), 25.
 - 34) エネルギー分散型X線分析-半導体検出器の使い方-, 合志陽一, 佐藤公隆編, 学会出版センター, (1989)
 - 35) X線結像光学, 波岡武, 山下広順編, 培風館, (1999), 188.
 - 36) 千川純一 : シンクロトロン放射, 日本物理学会編, 培風館, (1986), 120.
 - 37) H. Yasuda, I. Ohnaka, K. Kawasaki, A. Sugiyama, T. Ohmichi, J. Iwane and K. Umetani : J. Crystal Growth, 262 (2004), 645.
 - 38) T. Watanabe, T. Miyoshi and K. Makii : SPring-8 Research Frontiers, 2001B/2002A (2003), 90.
 - 39) 安田秀幸, 大中逸雄, 土山明, 中野司, 上杉健太郎 : 放射光, 16 (2003) 85.
 - 40) H. Yasuda, I. Ohnaka, S. Fujimoto, A. Sugiyama, Y. Hayashi, M. Yamamoto, A. Tsuchiyama, T. Nakano, K. Uesugi and K. Kishio : Materials Let., 58 (2004), 911.
 - 41) A. Elmoutaouakkil, L. Salvo, E. Maire, G. Peix and A. Fazekas : ESRF Highlights 2003, (2004)
 - 42) E. Maire, L. Babout and P. Cloetens : ESRF Highlights 2003, (2004)

(2004年5月31日受付)