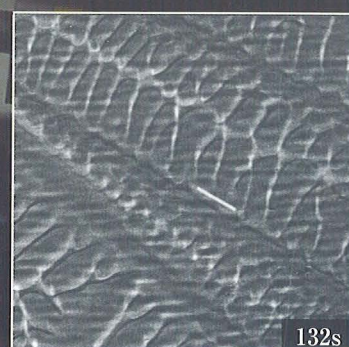
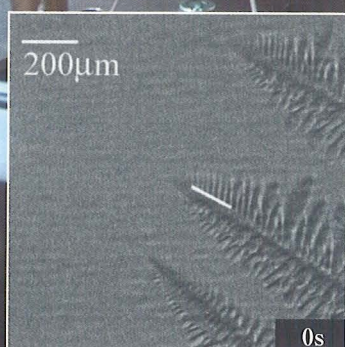


その場観察で 何が見えるか

「その場観察」は、材料の動的な変化をリアルタイムに観察することである。変化が起きているその時のようすを観察することにより、以前はわからなかった現象を解明することができる。鉄鋼材料の研究では、変形や組織形成などのようすを刻々と追うことは、多くの研究者にとって長年の夢であった。最近では観察技術の進歩に伴い、今までは見えなかったいろいろなものが見えるようになっている。



炭素鋼の凝固過程について、SPRING-8でその場観察した結果。凝固が進むにつれデンドライトが粗大化し凝固組織が形成されていく様子が観察された。(資料提供:大阪大学大学院・安田秀幸教授)

材料の「その場」の動的変化を観察する

初めて顕微鏡をのぞいたのは、小学校の授業だっただろうか。普段は目で見えない花粉や、水の中のミジンコなどを見て、興奮した記憶を持っている人は多いことだろう。

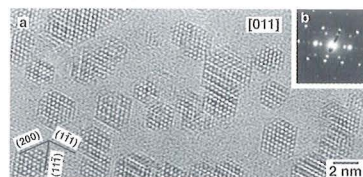
材料を非破壊で観察する方法の1つが、顕微鏡の利用である。光学顕微鏡だけでなく、透過型電子顕微鏡(TEM)や走査型電子顕微鏡(SEM)などは、高い分解能を持つため微細なマイクロ組織なども観察できる。このうちTEMは、高電圧で加速した電子を試料に照射し、発生した信号をとらえ、組織の構造や原子の種類を観察することができる。また顕微鏡のほか、アトムプローブなどの先端解析技術の利用も進んでいる。

材料を観察する際に、外部からの刺激(温度、圧力、磁場、電場など)を受けることによって材料がどのように変化するかを観察する。これは、材料が製造される条件や、実際に使用されるような環境を模した状態を再現し、その中で材料の変化を観察することでもある。しかし、多くの場合、変化の前の状態と後の状態を観察できても、途中の状態を観察することはなかなか難しかった。本当は何が起きているのか、研究者にとって、直接観察したいという要望は極

めて強いが、従来の実験方法ではこれを観察することは困難であった。

これを可能にするのが「その場観察」と呼ばれる方法である。「その場」とは、ラテン語のin-situ(本来の場所で、の意味)であり、本来の場所で動的な変化を調べていくことを意味する。「その場」での観察や計測は材料分野だけでなく、生物学や薬学など幅広い分野で行われている。

その場観察への取り組みは、決して今に始まったことではないが、観察する装置を作ることができるかどうか大きなバリアとなっていた。最近では、新しい装置を製作する技術や、観察技術が大きく



その場電子顕微鏡法による イオン照射・注入析出物の原子レベル解析

イオン照射により、物質の内部でおこる原子配列変化を観察したもので、厚さ300~1000nmのアルミ材の中にキセノンを注入すると、キセノンがナノ結晶を生成していく過程を観察できる。

(資料提供: (独)物質・材料研究機構)



進歩したことにより、その場観察への注目が高まってきた。

今回は、放射線と中性子による最近のその場観察の事例を紹介する。

放射光を利用した凝固過程の解明

鉄鋼材料は、高温下で液体の状態から、温度の低下に伴い凝固して固体となる。凝固過程は、凝固材の品質に大きな影響を与える。しかし、凝固や欠陥形成は高温下で進行する現象であり、この一連の過程の途中で何が起きているのかをリアルタイムで観察することが難しいため、これまで実証的な理解が不足していた。

大型放射光施設であるSPring-8を利用して、この問題を解決しようという研究が進んでいる。放射光とは、高いエネルギーまで加速された電子が、磁場で軌道を曲げられたとき、進行方向に放出される電磁波のことをいい、明るく波長がX線から赤外線までと広い領域を含み、レーザーのように指向性がある、などの特徴を持っている。エネルギーが数keVから100keV程度のX線領域の光を中心に様々な解析に利用される。日本では1980年代にフotonファクトリー（PF）で工業分野での放射光利用が始まり、その後、世界最高性能の大型放射光施設SPring-8が建設され、1997年から供用が開始された。これまでに材料科学、生命科学、環境科学、産業利用など、幅広い分野の先端的な研究のために利用されている。

SPring-8では、直径500mの蓄積リングの中を8GeVのエネルギーを持つ電子が光速に近い速さで走っている。この電子に磁場

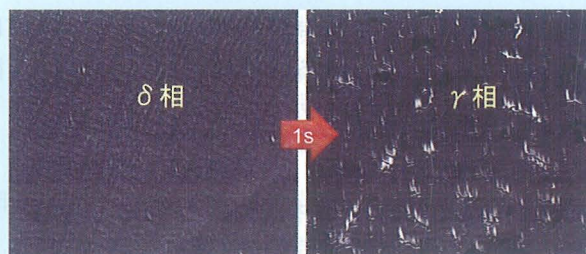
をかけて進行方向を曲げ、放射光を発生させる。SPring-8で発生させる放射光の輝度は、一般に利用されるX線発生装置から得られる光の輝度の約1億倍であり、世界最高性能の高輝度X線を発生することができる。

大阪大学大学院の安田秀幸教授のグループでは、放射光を用いた溶融金属のその場観察手法を開発し、鉄鋼材料の凝固プロセスのその場観察に取り組んでいる。凝固過程のデンドライトの成長から凝固組織形成過程を観察し、デンドライトアームの太さ、2次アームの間隔、溶断のしやすさなど、鋼種や合金元素の違いによるデンドライトの個性と凝固組織、鑄造欠陥形成機構を明らかにすることを目指している。

このような現象を観察するために、SPring-8の放射光が利用されている。SPring-8では高輝度のX線領域の単色光を発生

■炭素鋼の凝固過程におけるデンドライトの成長

これまで炭素鋼の凝固過程は、包晶反応を通して結晶組織がbccからfccに変わると考えられていた。しかし放射光によるその場観察では、マッシーな変態を示唆するようなδ相からγ相に変態するモードも観察された。
(資料提供:大阪大学大学院・安田秀幸教授)



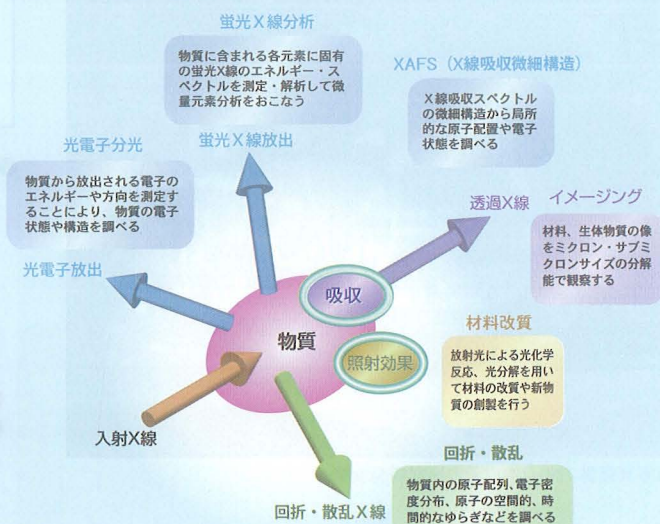
大型放射光施設 SPring-8

世界最高性能の放射光を発生できる大型放射光施設で、1997年から供用が開始された。大きな蓄積リングの中に80億電子ボルトの高エネルギーにまで加速された電子を回しながら蓄え、強力な磁石を使って放射光を作り出している。



©RIKEN/JASRI

●X線と物質の相互作用



し利用できるため、鉄鋼材料のデンドライトのマイクロ組織より十分に厚い試料の吸収像においても、十分なX線強度が得られ、これにより高分解能イメージングが可能となる。

放射光X線による観察とTEMとの違いを考えると、まず試料を観察する環境が、TEMは真空中だが、X線は真空中だけでなく大気中、不活性ガス雰囲気中、水溶液中である。そのためX線では、ウェットな試料や含水鉱物の分析が可能である。生物をそのままの状態で観察することも可能である。また試料の厚さは、電子ビームで透過してみるTEMでは数10nmだが、X線では100 μm の厚さでも観察できる。

「その場観察」を可能にした実験システムの開発

SPring-8で材料の凝固を観察するために、凝固観察炉や試料セルなどの実験システムの開発はたいへん重要である。

鉄鋼材料が溶融している時の温度は約1500 $^{\circ}\text{C}$ 程度である。従来、SPring-8でこれほど高温の試料が扱われたことはなかったという。しかも鉄鋼材料に含まれる炭素は鉄に比べて、X線に対してほとんど透明であり、炭素濃度による吸収差を利用した画像として観察することが難しい、という問題もあった。

実際の観察の視野は、4mm $\times$ 4mm、あるいは約600 $\mu\text{m}\times$ 1mm程度であり、薄いアルミナ板2枚の間に液状の鉄鋼材料の融液を厚さ100 μm 程度で保持している。これを1500 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度から少しずつ冷却しながら、その様子を画像としてとらえていくのである。

同グループでは、すでに低融点合金であるSn系、Al系などで放射光によるその場観察を行った。さらに、より融点の高いCu系合金や吸収コントラストが比較的大きいFe-Si合金の観察を行った。今後はさらに鉄鋼材料を対象としたその場観察技術の開発を進めていく予定である(日本鉄鋼協会産発プロジェクト(2008~10年度)採択)。欧米のグループでもSn系、Al系の観察の報告は行われているが、鉄鋼材料を用いた本格的な観察はこれからである。世界に先駆けた試みに期待が集まっている。

高い透過能力を持つ中性子

中性子は、原子核を構成する粒子の1つであり、X線と同様に物質の構造と動的性質を調べるために利用されることが多い。中性子の代表的な特徴は、下記のとおりである。

①物質の透過能力が高い。

X線や電子線は電磁波であるため、物質中の電子との相互作用が

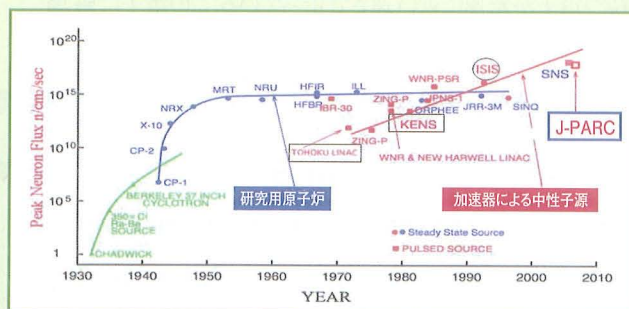
大強度陽子加速器施設 J-PARC

世界最高クラスの大強度陽子ビームを生成する加速器と、陽子ビームから生成される二次粒子ビーム(中性子、ミュオンなど)を利用する実験施設とで構成される実験施設。中性子実験は物質・生命科学実験施設(MLF)で行われ、23本のビームラインが使用される。2009年度から中性子実験が開始された。

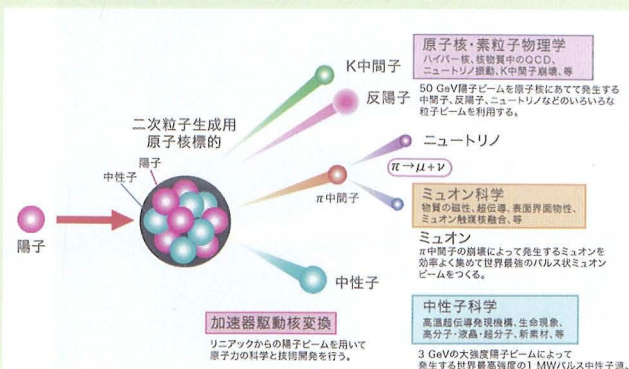


(写真提供: (独)日本原子力研究開発機構)

●中性子ピーク強度の変遷



●陽子から生成される二次粒子ビームとその利用



(資料提供: JAEA/KEK J-PARCセンター)

あり、物質の表面で止まってしまう。これに対し、中性子は電荷を持たないため、物質との相互作用が小さく、物質を透過する能力が高い。そのため、物質の内部まで測定することができる。

②水素などの軽元素を検出することが可能。

X線は原子核周囲の電子との相互作用によって散乱されるが、中性子は電荷を持たないため原子核とのみ相互作用する。したがって、X線では散乱する電子が少ない軽元素が見えにくい弱点があるが、中性子線では可能となる。例えば水素やリチウムなどの軽元素でも、鉄などと同じように検出することができる。

③磁気モーメントを持つ。

中性子は小さな磁石ともいえるので、磁気を持つ物質による回折を観測して、結晶構造や磁気構造などの解明につながる。

④波動性がある。

中性子は粒子でありながら、ある波長を持った波としての性質も持つ。この性質（波動性）を利用するのが中性子散乱である。物質で散乱された散乱波の干渉によってできる回折現象を観測することにより、物質の構造や運動を調べることができる。試料にあてた中性子がどのように散乱されるかは、物質中の元素の種類や密度によって変化する。

日本では、これまで日本原子力研究開発機構(JAEA)の原子炉JRR-3や高エネルギー加速器研究機構(KEK)の中性子科学研究施設(KENS)で中性子が利用されてきた。そして、さらに強力な中性子源のニーズが高まり、これまでの中性子ビームの約100倍のピーク強度を持つJ-PARC中性子実験施設が2009年から稼働している。

中性子回折による新しい分析技術の可能性

中性子回折を利用すると、他の方法では難しかったいろいろな物の観察の可能性が広がる。バルク試料の中性子回折プロフィールを解析することによって、さまざまな情報が得られる。例えば、従来、X線を利用する場合が多かった機械部品の残留応力測定では、透過能力に優れた中性子ビームを利用することにより、引張圧縮、疲労、クリープなど、材料の力学挙動をその場解析することが期待できる。

さらに中性子は、同一試料の、同じ場所で、連続的に測定するという時分割その場測定ができることが大きな特徴である。鉄

■その場中性子回折と熱膨張の同時測定による低温ベイナイト変態挙動の解析

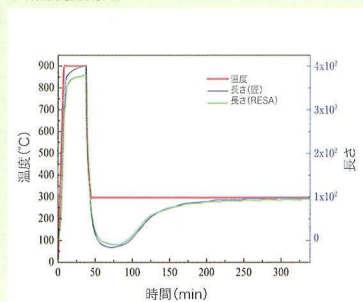
J-PARCの匠およびJRR-3のRESAにおいて、高炭素鋼を900℃に加熱した後、300℃まで冷却して過冷オーステナイト状態とし、恒温保持した。図の熱膨張曲線から、従来の実験のように変態の進行が測定される。同時に、中性子回折プロフィール変化が測定されるので、体積率のみでなく格子面間隔（炭素濃度や内部応力）、格子欠陥密度、集合組織などの情報が得られる。

(資料提供:茨城大学大学院・友田陽教授)

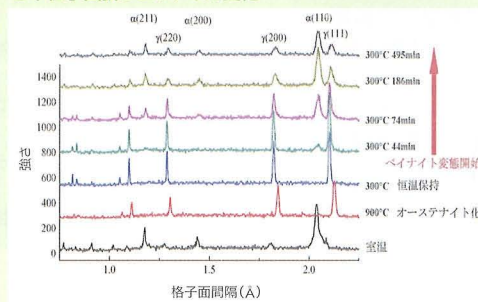


J-PARCの匠(外観は後出)

●熱膨張測定



●中性子回折プロフィール変化



鋼材料の加工熱処理の基礎実験を、中性子回折で追うことができれば、構成層の割合や応力状態、組織状態を時間変化とともに知ることができる。

時分割その場測定において、放射光と中性子ではそれぞれに観察できるものに違いがある。観察の対象では、放射光が試料の表面から深さ数10μm程度までを観察するのに比べ、中性子ではバルク状試料の内部まで観察することができる。

また中性子とTEMを比べると、高分解能のTEMによる観察により、試料内の各観察点で見られるナノ析出物を同定できても、試料全体の析出物の量やサイズ分布を求めるのは困難である。これに対し、中性子回折は数mm厚さ程度のバルク試料を対象に、析出物などの粒子サイズや粒子間隔など、組織因子の定量的な測定ができる特徴がある。つまり、TEMやSEMによるミクロ観察の結果と、引張試験等によるマクロ観察の結果を、結びつける橋渡しの役目として中性子が期待されているのである。

こうして得た結果は、有限要素法などによる計算結果とすり合わせる事ができる。これによりシミュレーションモデルの高度化も図れ、より信頼性を高めることができる。

また、空間の変化と時間変化とを組み合わせた観測手法の研究は、さらに広い分野へ広がりを見せようとしている。組織変化のTEMなどによる2次元像の時分割測定や、EBSD (Electron Back Scatter Diffraction Patterns) などによる3次元像の時間変化をとらえようとする研究も進められており、このための測定技術や可視化、画像処理手法の研究も注目されている。

■J-PARC装置利用について、近未来の研究開発目標と期待される波及効果

課 題	定量的な目標	期待される波及効果
バルク試料内部の巨視的応力分布や相&粒応力解析技術の確立	● 現有装置における測定50倍以上の迅速化 ● 空間分解能の改善: $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$もしくは $0.2 \times 0.2 \times 10 \text{ mm}^3$ ゲージ体積の実現: 薄板では $0.5 \times 0.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$ ● ミクロ因子(集合組織、内部応力、転位密度、粒径)測定の高精度化	● 主応力マップを短時間で測定し、製品設計や安全性評価に活用 ● 表面改質材の応力分布を表面(X線で測定)から内部まで測定し製造に活用 ● バルク平均方位分布関数の迅速測定と塑性加工や材料開発への利用 ● 相&粒応力、転位密度極点図の測定
小角散乱による微細組織解析および水素検出技術の確立	● 約 $10 \mu\text{m}$ までの介在物サイズ分布の測定 ● ナノ析出物の定量測定 ● 鋼/炭素化合物界面への水素トラップの観測	● 耐疲労破壊を考慮した高強度鋼の利用拡大 ● 元素戦略に基づくナノ析出利用高機能材料の開発 ● 耐遅れ破壊に優れた鋼の開発
反射率測定等による鋼材表皮下の組織・欠陥解析技術の確立	● さび層の緻密性評価やさび層内の水素・水の構造解析 ● 酸化の連続観察 ● 熱間圧延鋼板の欠陥検出技術開発	● 高耐食鋼の開発 ● 合金元素添加による高温酸化抑制 ● 生産効率の向上・品質向上
凝固、加工熱処理、変形・破壊その場測定・解析法の確立	● ダイナミックな現象におけるミクロ因子の定量測定技術の開発 ● 1秒間隔以下の時分割測定(相分率、内部応力、結晶配向、転位密度など) ● 小角散乱〜ブラッグ回折と熱膨張の同時測定	● 新材料・新製造プロセス開発への利用 ● 強度・破壊のミクロとマクロ現象の統計的観点に基づく ● 鉄鋼の高強度化・高信頼性化

(「中性子利用鉄鋼評価技術の基礎検討に係る研究」産発プロジェクト展開鉄鋼研究成果報告概要集より)

J-PARCで鉄鋼材料研究への活用が期待される実験装置

J-PARCには23本のビームラインが設置される予定であるが、このうち特徴ある実験装置を紹介する。

茨城県材料構造解析装置「iMATERIA」は、結晶構造解析に便利な背面検出器、直行する2方向のデータを同時に測定できる特殊バンク、低角バンク、小角バンクの4種類がある。この装置では、集合組織を迅速に測定でき、特に温度履歴を制御して、再結晶や相変態に伴う集合組織の形成過程を追うことが期待される。例えば、析出、再結晶、相変態や焼結の挙動の時分割測定においては、背面バンクによる構造解析と小角バンクによる組織定量測定を同時に行うことができる。

またJAEA工学材料解析装置「匠」は、残留応力測定のニーズに対応して設計製作された。大きさ1m、重さ1tの試料まで調べることができるように設計され、大型機械部品などで効率的な応力解析が行える。さらに凝固、加工熱処理、溶接など、各種の機器を組み合わせることでその場観察が可能になるものと期待される。



J-PARCの特徴ある実験装置「iMATERIA」(左)と「匠」(右)
(資料提供: JAEA/KEK J-PARCセンター)

期待される中性子鉄鋼評価技術研究

すでに鉄鋼業界では、鉄鋼の微細組織解析、欠陥検査、強度・破壊評価などに関して、中性子ビームの利用で初めて可能となる重要技術課題を探索し、世界に先駆けて中性子鉄鋼評価技術を発展させることを目指す研究が進められてきた(日本鉄鋼協会産発プロジェクト2006年度採択)。その後、2009年から世界最高性能の大強度中性子ビームを誇るJ-PARCが利用できるようになり、中性子利用の可能性は大きく広がり、今後さまざまな波及効果を生み出すことが期待される。

現在、日本だけでなく世界各国で放射光や中性子の利用を目指した取り組みが進んでいる。各国の観察装置はそれぞれに個性があり、研究者たちは世界中の実験機関と連携して、新たな現象を観察しようとしている。

材料を観察し分析する技術の進歩は、新材料探索や新プロセス開発を支える重要な要素である。一般には、鉄鋼研究では研究すべきテーマはすべて解明してしまったと言われることも多いが、まだまだ研究すべきテーマは多く残っている。放射光や中性子のように、それぞれに特徴のある探索子を使いこなすことにより、まだ見ぬ鉄の世界があることを思い知らされる。ここからまた、新たな謎の解明に向かっての第一歩が始まるのである。

●取材協力 安田秀幸氏(大阪大学大学院)、友田陽氏(茨城大学大学院)
●文 杉山 香里