



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

分析発の新材料開発を目指して

Challenge for Proposal of New Materials Designed from Analysis

田中裕二

Yuji Tanaka

JFEスチール(株)スチール研究所
分析・物性研究部
主任研究員(係長)

1 はじめに

現代の鉄鋼業において、分析・計測は必要不可欠な技術である。近年では、高級鋼や省資源型の鋼の製造、あるいは地球環境に優しい製造プロセスを実現するために、分析技術に対する要求もますます高度化している。筆者が所属する部署でも、これらの要求に応えるべく、材料中の極微量な元素の正確・迅速な分析や、金属組織・材料表面の極微小領域の形態観察・分析などに関する研究を進めている。本稿では、筆者らが携わった高張力鋼板に関する分析について紹介させて頂くと共に、鉄鋼の分析部門における研究について自身の思いを述べさせて頂く。

2 粒子分散強化鋼の粒子数密度評価

自動車用鋼板においては、衝突安全性の確保と車体軽量化による燃費向上の観点から、高張力鋼板(ハイテン)の研究開発が盛んに行なわれている。しかしながら材料強度と加工性は一般にトレードオフの関係があり、単純に強度を上げるだけでは、曲げ・穴抜き等の厳しい加工がなされる自動車用鋼板としては不適である。そこで、材料の機械特性を支配するマイクロ組織を積極的に制御して、高強度と高加工性の両立を図ることが行なわれている。そのようなマイクロ組織制御を行なったハイテンの一例として、フェライト相にナノメートルサイズの炭化物を高密度に析出・分散させた熱延ハイテンが知られている¹⁾。これは、母相を延性に富むフェライト単相とすることで加工性を確保し、フェライト相をTi-Mo複合炭化物による粒子分散強化で高強度化した鋼板である。この粒子分散強化鋼については、工業的に重要であるだけでなく、析出現象そのものが科学の対象として興味深い。また分析対象がナノメートルサイズの微細な粒子であることから、分析に携わる研究者として挑戦しがいのある材料である。

一般に、硬質な粒子で転位の運動を阻害する粒子分散強化法では、粒子の数密度を大きくして粒子間の平均距離を小さくするほど高強度となることが知られている。そのため、粒子分散強化鋼の組織制御を行なうためには、粒子の数密度を正しく評価することが重要である。しかしながら、粒子がナノメートルサイズの場合、一般によく用いられる化学的な析出物抽出定量法では、ろ過漏れの問題により析出量を正しく定量することは難しい。そこで我々は、X線吸収微細構造(XAFS)法による鋼中元素の析出率評価と、TEMによる微細析出物の形状・サイズ評価を組み合わせ、析出物の数密度を求める手法を提案している²⁾。この手法について紹介する。

析出率解析に用いているXAFSとは、吸収端近傍でのX線吸収スペクトルに現れる微細構造であり、着目する元素の化学状態や周囲の配位構造を解析することのできる手法である。光源を高輝度放射光とし、蛍光法や電子収量法で測定することにより、1mass%以下の鋼中微量元素の状態解析に適用することができる。Nagoshiらは、吸収端より高いエネルギー位置に現れるX線吸収スペクトルの振動構造(広域X線吸収微細構造:EXAFS)に着目し、鋼中元素の析出率を定量解析できることを示した³⁾。我々はこの手法に基づき鋼中微量元素の析出率を評価している。

解析に供した試料は、NaCl型の結晶構造を持つTi-Mo複合炭化物が析出した粒子分散強化熱延鋼板である。実験は高エネルギー加速器研究機構(つくば)のフォトンファクトリーBL-27Bにて行なった。図1は蛍光法にて測定した、Mo-K吸収端EXAFSのフーリエ変換スペクトルである⁴⁾。また、Moを含む鋼を溶体化処理後急冷し、Moをフェライト中に固溶させた参照試料からのスペクトルも合わせて示した。Moを固溶した参照試料において2.3Å付近に現れるピークは、Mo原子の第一近接位置に配位するFe原子に由来するものである。炭化物が析出した試料ではこのピーク強度が減少していることから、Moが析出物を形成し、平均的なFe配位数が

減少したと解釈できる。そこで理論パラメーターを用いたフィッティングによりFe配位数を求め、参照試料におけるFe配位数との比からMoの固溶率を解析することができる。析出率は固溶率の裏返しであるから、EXAFSで元素の析出率を決定することができる。同様にTi-K吸収端でもEXAFSスペクトルの配位数解析を行なうことで析出率を評価できる⁴⁾。なお、この手法では金属元素とFeの配位のみを考慮している。より正確には析出物内での金属元素間の結合も考慮する必要がある。しかしながら、析出物の抽出残渣を測定するとそのEXAFS振動は弱いことから、鋼中においては固溶状態にある元素のみがEXAFS振動に寄与すると考えている。

ここで説明した析出率評価手法は私の上司・先輩のアイデアである。初めて知ったときは、材料についてだけでなく測定手法の原理を深く理解し、そこから新たな解析手法を構築する姿勢に感銘を受けた。また、高輝度放射光を活用して得られるデータは小型の実験設備では取得が困難なものである。先端設備を利用して世の中の研究者がまだ誰も知らないデータを取得し、その解釈に頭を悩ますことができることも大きな魅力である。

XAFSで解析したTi-Mo複合炭化物について、その形態をTEMで観察した結果を図2に示す。析出物は大きいアスペクト比を有して析出していた。析出物を含む領域からの電子線回折図形を解析した結果、この析出物は母相のフェライトに対してBaker-Nuttingの方位関係 $[001]_{\text{bcc}} // [110]_{\text{fcc}}$ 、 $\{200\}_{\text{bcc}} // \{002\}_{\text{fcc}}$ を有していることが分かった⁵⁾。この方位関係では、析出物のa軸及びb軸方向で母相との格子ミスフィットが小さく、c軸方向で大きいことに起因して析出物に形状異方性が生じたと考えられる。同様の方位関係を有する鋼中析出物は正方形板状を有していることが知られており、本鋼中の析出物も板状形態を有していると考えられる⁶⁾。すなわち図2において析出物の板面は紙面垂直方向と平行になっていると考えられる。この方位関係の下では、析出物板面が紙面に平行となるように析出した炭化物も存在すると考

えられるが、正形状をした析出物は確認できなかった。これは、炭化物の厚さが1nm以下であり、この方向に析出した炭化物はコントラストとして認識できなかったためと考えられる。このため、本鋼中の析出物数密度をTEM像から直接計数する方法で求めた場合、一部の析出物を数え落とす可能性があり、XAFS等の手法により析出量を別途求めることが必要である。TEM像から求めた析出物の辺の長さや厚さの関係を図3に示す。辺の長さは分布の幅が大きいが、厚さは析出物によらずほぼ一定であることが分かった。

析出物の数密度や平均粒子間距離をその体積率と個々のサイズから求める場合、析出物形状を球と仮定することがしばしばある⁷⁾。図2、図3の結果より、形状に関するこの仮定は明らかに正しくない。そこで、析出物形状として正方形板状を仮定し、TEMの観察結果を基に析出物1個の平均体積を求めた。これと、XAFSから求めた析出物の総量より、試料中の析出物の数密度は 4.8×10^{22} 個/ m^3 と見積もられた。別の試料での比較であるが、本手法とデフォーカス法を用いたTEMでの直接計数法⁸⁾で、ほぼ同等の数密度の値が得られることを確認している。本手法は、XAFSを用いることによりバルクの平均値としての析出量を考慮しているため、局所分析である直接計数法と比較して、統計精度の面で優れていると考えられる。

ここで示したように、析出物の形状まで評価して数密度

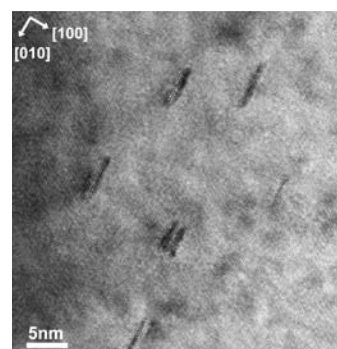


図2 フェライト相中へ析出した炭化物のTEM像

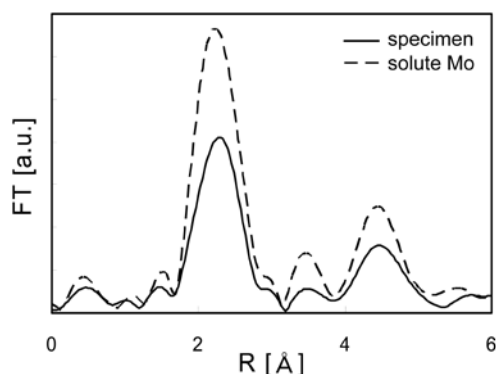


図1 Mo-K EXAFS スペクトル (k^3) のフーリエ変換
実線：粒子分散強化鋼 破線：Mo 固溶参照試料

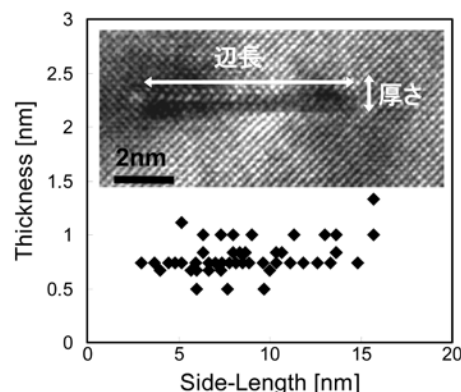


図3 板状析出物の辺の長さや厚さの関係。挿入図は典型的な板状析出物のTEM格子像

を求めた報告は多くないようである。これはTEM像が投影像であり、粒子形状に異方性があっても観察方位によっては球に見えてしまうことも一因であるように思う。ここではTEMの観察技術以外に、析出物と母相の方位関係など、材料に関する知見も合わせたことで形状を正しく評価することができた。材料に詳しい研究者との議論なく私一人で解析を進めていけば、形状を誤って球として数密度を評価していたかもしれない。

ところで、析出物の平均粒子間距離あるいは数密度を、本手法のように粒子の体積率と個々のサイズから求める場合、析出物のサイズ分布によっては大きな誤差を生むことが指摘されている⁹⁾。これは、粒子のサイズを r としたとき、サイズ分布がある場合は平均粒子体積 $\bar{r}^3$ が平均サイズの3乗 $\bar{r}^3$ と一致しないことによる。一方図3に示したように、本試料中の析出物の厚さは辺の長さによらず一定とみなせる。析出物サイズの自由度が実質的に2次元に制約されるため、サイズばらつきが平均粒子体積に及ぼす影響は、球状粒子のようにサイズが3次元の自由度を持つ場合と比べて小さいことが予想される。そこで、析出物の厚さが一定で辺の長さのみが分布を持つ場合を仮定し、平均粒子体積を計算した。その結果、平均粒子体積 $\bar{v}$ はそのサイズ分布に依存せず、粒子の辺の長さの平均値 $\bar{r}$ とその標準偏差 σ 、及び粒子の厚さ t を用いて次のように一意に表せることが分かった¹⁰⁾。

$$\bar{v} = t\bar{r}^2 + t\sigma^2 \dots\dots\dots (1)$$

粒子サイズが3次元の自由度を持つ場合も同様な計算を行い、サイズ分布が正規分布あるいは正規対数分布の場合とで、粒子の平均サイズが同じであっても平均粒子体積は異なることを具体的に示すこともできた¹⁰⁾。粒子サイズの自由度が2次元の場合、平均粒子体積を計算する上で、サイズ分布の種類を考慮しなくてよいことは大きな特徴である。サイズばらつきを考慮した場合と無視した場合それぞれについて、(1)式を基に粒子数密度を見積もったところ、実験的に求めたサイズばらつきの範囲では、得られる粒子数密度に大きな違いはなかった。析出物が厚さ一定の形状である場合、サイズばらつきの影響を無視して、サイズ平均値から粒子数密度を求めることは妥当な近似であると言える。

粒子数密度は材料を特徴付ける基本的な指標の一つであるが、強度との関係を議論する場合、すべり面上での粒子の平均距離を求めることが実用上重要である。これについては、析出物が正方形板状である場合の粒子間距離をどのように評価すべきかが課題である。析出物が円盤状でその盤面が互いに平行な場合は、楠見らによって考察されている¹¹⁾。このモデルを、形状が正方形の場合や盤面が垂直の場合にも拡張することが今後必要であると考えられる。

3 おわりに

最後に、自身の企業での研究を振り返って感じたことを僭越ながら述べたいと思う。解析の仕事は、原料から最終製品、またそこに関連するプロセスまで、鉄鋼業のあらゆる分野に関わることができることが特徴の一つであると思う。一つのテーマを進めるにあたっては、解析技術を磨くと共に、関連する材料・プロセスを深く知る必要があり、そこに難しさと同時に面白さを感じている。ただ材料を分析するだけでなく、そこから導かれる材料設計の指導原理を明らかにし、分析発の新材料開発に挑戦していきたい。また、私たちの時代には幸運にも非常に高度で優れた分析装置に恵まれており、装置のスタートボタンを押せば苦労なく何らかの結果が得られることも多い。そこで満足するのではなく、得られた結果を必死に悩み・考察し、先人たちに笑われないような研究を微力ながら目指したいと思う。

ここで紹介した研究の一部は、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) との共同研究として実施したものである。同機構ならびに物質構造科学研究所 小林克己フェロー、宇佐美徳子講師に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Y.Funakawa, T.Shiozaki, T.Tomita, T.Yamamoto and E.Maeda : ISIJ Int., 44 (2004) , 1945.
- 2) Y.Tanaka, K.Yamada, M.Nagoshi, K.Sato and M.Funakawa : CAMP-ISIJ, 22 (2009) , 1449.
- 3) M.Nagoshi, T.Kawano, K.Sato, Y.Funakawa, T.Shiozaki and K.Kobayashi : Phys. Scr. T115 (2005) , 480.
- 4) Y.Tanaka, K.Yamada, M.Nagoshi, S.Kinoshiro, M.Funakawa and K.Sato : CAMP-ISIJ, 25 (2012) , 166.
- 5) R.G.Baker and J.Nutting : Precipitation Processes in Steels, ISI Special Report, Iron and Steel Institute, London, 64 (1959) , 1.
- 6) 山田克美, 佐藤馨 : 材料開発のための顕微鏡法と応用写真集, 日本金属学会, 仙台, (2006) , 111.
- 7) 中島英治著, 丸山公一編著 : 高温強度の材料科学, 内田老鶴圃, 東京, (1997) , 80.
- 8) 佐藤馨, 仲道治郎, 山田克美 : 顕微鏡, 40 (2005) , 183.
- 9) 北浦知之, 飛鷹秀幸, 土山聡宏, 高木節雄 : 鉄と鋼, 91 (2005) , 796.
- 10) 田中裕二, 山田克美, 船川義正, 佐藤馨 : 鉄と鋼, 98 (2012) , 84.
- 11) 楠見和久, 瀬沼武秀, 杉山昌章, 末広正芳, 野崎雅子 : 新日鉄技報, 381 (2004) , 70.

(2013年10月22日受付)

先輩研究者・技術者からのエール

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 名誉教授・シニアフェロー

小林 克己

鉄 鋼はほとんどすべての構造物の骨組みとなるものであり、その用途に応じて多くの機能材料が開発されている。しかしながら私自身は、研究対象としての鉄に関しては全くの素人であることを最初にお断りしておきたい。私の所属する物質構造科学研究所は電子加速器から得られる放射光と言う光源を用いて様々な物質の研究を行うと共に、大学や国公立の研究機関の研究者に放射光利用を公開している。スタッフは自分自身の研究を行うと同時に外部機関からの多くの研究者をサポートしている。研究対象が多岐にわたり、研究手法も高度化した現在、研究の進展には異分野の研究者間の協力が不可欠になっている。民間企業の研究者も「共同研究」という枠組みの中で、放射光を利用した研究を行うことが出来る。JFEスチールの田中さんとの関係は、田中さんのグループの研究対象である「鉄」を、放射光を使った各種の計測技術で分析して研究を進めていくという関係である。昔は、大学では基礎研究、企業の研究所では実用材料への応用研究、というような大まかな棲み分けがあったが、現在の科学技術研究には両者の協力が不可欠であり、国が民間企業の利用を念頭に置いて、放射光施設のみならず各種の大型施設が設置され、最先端の分析・測定技術が提供されている。

さて田中さんが紹介された研究に内容についてみると、機能材料としての鉄の物性、高張力、と微細構造、ナノメートルサイズの微粒子、の関係を非常に明瞭に報告している。鋼材が示す様々な機能の発現機構がミクロな観点から解明・説明できるであろうことは以前から期待されてきたことであるが、機能の一つである高張力というマクロな性質が、母材の中のミクロな構造から説明できたということは、この期待が正しかったことを実証しており、今後もこれ以外の鉄の様々な物性、機能がミクロな構造から裏付けられ、さらにミクロ構造を制御することから新規機能が与えられる可能性を示している。これまで主として大学等で行われていた地道なミクロ構造の研究が、企業でも行われており、それによって社会にとって非常に有用な鋼材の性質・機能が向上しているという現状を目の当たりにして、日本の産業に明るい展望が描けるようになった気がする。また、これらの研究・開発を続けている田中さんのような若い研究者にこころからエールを送りたい。

なく新しい提案を導き出す所まで発展させていたことです。自らの解析技術に拘ることなく、どの分析アプローチが最も早く、正しい答えを出すのかという企業で最も重要な手法論を理解し、複合的視点で課題に取り組んで成功に導く部分は興味深く読ませて頂きました。特にこれからのますます先端技術を駆使した開発が求められる中で、謙虚に、時には少々問題があっても異なる手法と積極的に融合していく姿勢が大事だと思います。

新日鐵住金(株) 先端技術研究所 解析科学研究所 上席主幹研究員

杉山 昌章

顕 顕微鏡に代表される分析装置が飛躍的に進化を遂げている中、鉄鋼の分析部門に籍をおく田中さんは、まさにナノ析出物の高密度分散制御技術の研究を通して、その研究姿勢と今後の抱負を述べられました。田中さんとは学会等での面識が基本ですが、メタラジー視点での鋭い質問も記憶に新しく、同じく企業研究者としての経験を基に、エールを送りたいと思います。

企業では若い時にどのような研究に関わるかが非常に重要です。基礎学力の取得は前提ですが、特に分析部門の研究者はどのような活きた材料と取り組んでいるかで、将来の研究の幅の広さが変わってくると考えます。その点では、フェライト相にナノメートルの炭化物を高密度に析出・分散させた熱延ハイトンの開発時期に、分析研究者として商品開発に関わったことは貴重な体験だと思います。良い特性の鋼板ができてからその理由を原理原則の視点から解析することもあります。やはり商品開発と同じフェーズで分析技術を開発しその評価結果を反映させていくことで、解析結果に対する責任の持ち方やスピード感がより身につきます。

田中さんの研究に対する取り組み方で感心したのは、種々の分析技術に優れた専門家が社内存在する中で、謙虚に先輩らの技術と研究姿勢を学び、それを自らが活用するだけで

また分析技術に止まらずメタラジー視点からの疑問点を抱き、析出物の密度計測に対して粒子サイズの自由度に着目し、その自由度が2次元の場合、平均粒子体積の計算においてサイズ分布の種類を考慮しなくてよいことを見出した点は、興味深い新しい展開です。このように技術知見が普遍化されてくると、開発していた材料だけではなく社内のあらゆる材料への応用展開が可能になっていくと想像致します。企業であれば、身近に材料に詳しい研究者がいるのは常だと思いますが、分析部門の研究者が材料の声を正しく聞く耳を持ち、かつ理解することが非常に重要であり、そのような基本的な研究姿勢を実現しつつある田中さんの個人としての資質に、今後の活躍を期待せずにはいられません。ぜひ分析発の新材料開発を目指して下さい。