



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

X線回折を使って鉄鋼解析の高度化をめざす

Aiming for Improvement of a Structural Analysis of Steel by X-ray Diffraction

北原 周

Amane Kitahara

(株)コベルコ科研 技術開発本部

材料ソリューション事業部

主幹

1 はじめに

筆者は受託分析事業を展開する株式会社コベルコ科研へ入社以来、10年以上、X線回折 (XRD) を使った分析評価を担当している。実験室と放射光の装置を用いて、鉄鋼や金属に限らず、半導体や電池も含めた広範囲な顧客へ、XRDに関連する分析・解析サービスを提供している。また、大型放射光施設 SPring-8にある BL16XU/B2の2本ビームラインの活用を目指す産業用専用ビームライン建設利用共同体 (以下、サンビーム)¹⁾において、神戸製鋼グループの分析担当として放射光利用実験に加えて、設備運営に携わっている。本稿で筆者が取り組んできた放射光XRDを用いた鉄鋼材料評価例を紹介したい。

鉄鋼の母相である α 相 (BCC)、 γ 相 (FCC)、また、マルテンサイト相 (BCC~正方晶BCT) はXRDによって定性・定量評価できる。例えば、炭素添加量によってマルテンサイトの結晶構造が変化することは1920年代よりXRD評価されている²⁾。現在もなお、鉄鋼材料を定性・定量分析するにあたり、XRDは欠かせない評価法の1つである。X線は高い透過能から、バルク構造を分析できると一般にいわれるが、鉄鋼に対しては十分な透過能があるわけではない。例えば、実験室のX線源を用いて鋼材を分析する場合、Cu線源で数 μm 、CoやMo線源で20 μm 程度の深さまでしか評価されない。鋼材のバルク物性値を得る指針として、板材の場合は板厚の1/4深さ位置でXRD分析することが多い。しかし、放射光にて50 - 60 keV程度の高エネルギーX線を利用すれば、1 mmを超える鋼板でも容易に透過できる。このため、鋼板の板厚方向に平均した結晶構造が分析可能になる。他にも、高輝度X線を用いることで短時間計測可能になるため、試料を高温や高圧環境下に置いてその場 (*in situ*) 実験に活用される。各種 *in situ* 実験時における高速測定や、大強度を活かした微量

相検出も放射光XRDの利点の1つである³⁾。

2 スケール生成挙動の高速・高温 *in situ* 観察

筆者らは、昇温かつ雰囲気制御可能な高温装置を用いて、鋼材の高温プロセスを模擬した *in situ* XRD測定によって、鋼板表面に生成するスケールの結晶相の成長挙動を評価している。高温プロセスを経て室温に冷却してから測定する場合、鋼板上の酸化状態は変化してしまうため、高温における反応は十分に理解できない。そのため、高温その場測定はスケールの理解にとって重要である。

約50 keV (波長0.025 nm) のX線と数秒間隔の時分割測定可能な2次元検出器 (X線II. + CCDカメラ) を用いて、試料透過配置のXRD測定することで、スケール結晶相の高温 *in situ* 観察が可能である。この手法は1分から1時間の時間で形成される比較的厚い1次スケール⁴⁾の結晶相を高温環境中にてその場観察できる利点があった。一方で、熱間圧延工程中で生成するような μm 以下の薄いスケールや、短時間中に変化するスケール結晶相の酸化反応を観測するためには、感度と測定速度は不十分であった。

生成初期のスケールを観察するためには、X線を鋼板に透過させるのではなく、実験室XRD装置でも用いる斜入射XRD法のような反射配置の測定法が適している。放射光であっても複数結晶相のXRDパターンを高温かつ短時間で観察するためには、2次元検出器を用いて広いX線の散乱角度範囲を同時に測定する方法は必須である。しかし、上述の透過XRDに用いた高エネルギー用の2次元検出器では30keV以下のエネルギー感度が無く、極薄スケールのXRD測定には不向きであった。そこで、サンビームを構成する各社の協力のもと、放射光施設で実績が報告されていた2次元半導体

検出器 (Dectris製PILATUS 100K) を導入した⁵⁾。

2次元検出器PILATUSとエネルギー15 keV (波長0.083 nm) のX線を用い、鋼板表面に対して3°-5°程度でX線を入射してXRD測定した。このセットアップによって、生成初期のスケール成長挙動を高感度かつ高速で、高温*in situ* XRD観察することが可能になった⁶⁾。試料としてFe-0.1C-1.0Si (mass %) とFe-0.1C (mass %) を用いて、Si添加の有無による影響を評価した。Ar雰囲気中で約980°Cまで昇温し約10秒保持した後、空気置換にともなう結晶相の変化を*in situ* XRDパターンで図1に示す。980°C保持中で、縦軸に空気導入開始を0秒とした経過時間、横軸に散乱角度2θを取った2次元図形で示した。添加Siの影響により、2試料間で大きく酸化挙動が異なる結果を得た。①Si添加鋼は、空気導入前 (<0秒) の低酸素雰囲気中における酸化物相として、Fe₂SiO₄ (ファイアライト) とFeO (ウスタイト) が存在する。空気導入後は約FeOは減少し、10秒後にFe₃O₄ (マグネタイト)、約13秒後にFe₂O₃ (ヘマタイト) が生成した。この実験条件の検出可能深さは表面から数10μm程度である。図1で、Si添加鋼の母相γ相は連続的に検出されているため、スケールは数10μm厚さを超えて成長していない。②Si無添加鋼の空気導入前は母相γ相の他に、酸化物相はFeOのみ存在する。空気導入後もFeOの成長が続いて、厚さ数10μmを超えたため、母相γ相は酸化物に埋もれてしまい、約20秒で検出できなくなる。その後、Si無添加鋼は約28秒後にFe₃O₄が、約44

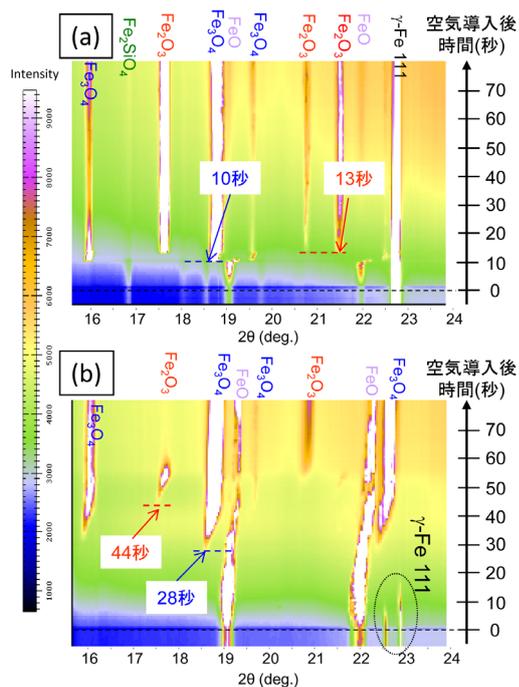


図1 約980°C、空気導入にともなうスケール生成の*in situ* XRD観察結果 (a) Fe-0.1C-1.0Si (mass %)、(b) Fe-0.1C (mass %)

秒後にFe₂O₃がそれぞれ生成した。以上、①と②のSi添加有無の比較より、添加Siが酸化皮膜界面近傍の母相からの鉄の拡散を抑制するため、Si添加鋼は価数の高い酸化物への反応が早くなったと推察される⁴⁾。自ら中心となって立ちあげた設備を用いて、10 nm厚さのスケールの検出や10ミリ秒間隔の酸化反応が観察可能な評価法を確立できたことは、感慨深いものであった。

3 鋼材バルクと微量相のルーチン分析へむけて

厚く成長する1次スケール評価で得た経験を活かして、透過XRDにて残留γ相分率の評価に応用した。透過XRDの利点は鋼板の板厚方向の平均構造が得られる点である。加えて、1mm²程度に絞った入射X線を使って、曲げや深絞りなど加工部位を狙って評価できる点、さらに、数秒単位の時分割測定ができる点も挙がる。このため、引張ながらの*in situ*測定へも応用が可能である。図2にTRIP鋼の引張*in situ* XRD測定結果を示す⁷⁾。この図は、破断伸びを100%とした場合の、0%から80%までのひずみに対するγ相の回折強度変化を示している。引張試験で付与するひずみ量にしたがって、γ相が加工誘起変態した結果、γ相の回折線の強度が減少している。

鉄鋼バルクの相分率を評価する回折測定として、この手法は、現在のJ-PARCにおける中性子回折にも劣らない能力があると考えている。しかしながら、限られた実験時間内で、実験の度に重たい検出器を配置するために労力が必要なことや、検出器の設置精度が低いために測定再現性が低く解析に時間がかかるため、ルーチン化させるには至らなかった。また、残留γ相分率の下限値は1vol.%程度で、より信号強度の低い微量組織の検出が困難であることなどの弱点もあっ

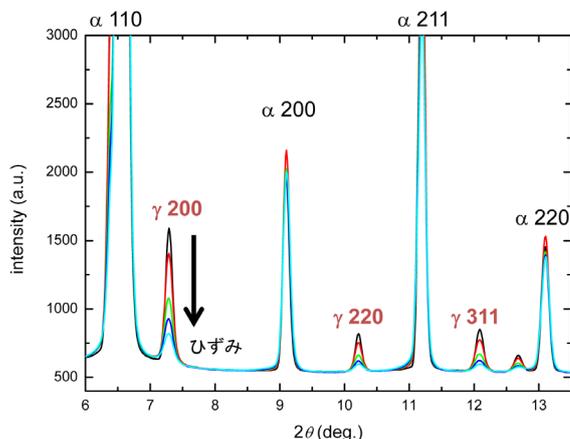


図2 TRIP鋼の引張*in situ* XRD測定結果

た。そこで、ルーチン的に鋼材中の微量相検出や相分率を定量するために、多結晶材料のXRD測定法の一つである放射光のデバイセラーカメラを用いた方法を検討した。粉末試料をガラス細管(キャピラリー)に充填してXRD測定する同手法は、高いダイナミックレンジの回折信号が得られるため微量成分の検出に加え、精度の高い結晶構造解析が可能である^{8,9)}。鋼材の場合 ϕ 0.3mm \times 20mm程度のロッド状に加工する必要があるが、およそ ϕ 0.3 mm \times 3 mm程度の体積のバルク評価ができる。SPring-8のBL19B2であれば鉄鋼のデバイセラーカメラ測定に適する35 keV(波長0.035 nm)のエネルギーが利用可能である。

図3はCo線源の実験室装置とSPring-8のBL19B2で測定したXRD結果を比較したものである。BL19B2の結果では、少量成分である炭化物の回折ピークがはっきりと観測できた。母相や炭化物相など各相の組織の大きさにも影響されるが、微量相の感度は期待通りであり、炭化物量を含む定量下限値をおよそ0.1 vol.%まで向上させることができた¹⁰⁾。マルテンサイト鋼中の微細炭化物である η 相(Fe_2C)の検出も可能である。また、高エネルギーで測定することで高次の回折まで観測可能になるため、格子定数の定量精度も向上する。本測定手法は、SPring-8が停止する期間はあるものの、要求に応じて随時マシンタイムが確保可能な測定代行システムが活用できる。まとめて数10検体の測定も可能であり、受託分析として鉄鋼のルーチン的評価にも適した手法を確立することができた。今後、母相中固溶炭素量や析出相など評価に活用できると考えている。

4 放射光と実験室を横断した評価にむけて

放射光の専用ビームラインでマシンタイムが定期的に得られると、なぜ放射光を使わねばならないのか?を忘れがちに

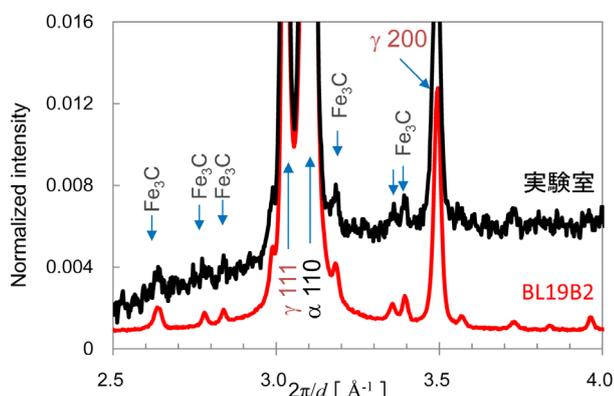


図3 微量相を狙った実験室と放射光XRD測定結果の比較
最強線 α 110の強度で規格化し、実験室の結果はベースラインを減算処理してある。

なる。XRD測定は実験室装置でも可能であり、実験室にてできることであれば、放射光にまで持込む必要はない。例えば、放射光のアンジュレーター光源はX線が細く絞れているため(サイズ \leq 0.2 mm \times 0.2 mm)、大きな粒径(>10 μm)を有する試料の平均構造を評価するには適さない。あえて、10 mm \times 10 mmほどに広く照射できる実験室の装置を用いた方が、精度のよいデータが得られる場合も多い。放射光で得た経験を実験室における評価へも応用して、双方を用いて相補的に評価する体制づくりは重要と考えている。例えば、スケール観測の場合、スケール主成分(FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3)の数秒単位の時間変化に限れば、実験室のXRD装置でも十分評価できる。そこで、放射光で用いていた高温装置や高速・高感度の二次元半導体検出器、さらに、小型引張試験機を装備したX線回折装置を導入した。放射光を用いなくても高速測定可能で、高温や引張などの*in situ* XRD分析ができる環境を整えて、受託分析可能なメニューとして提供している¹¹⁾。

当社はXRDに限らず、各地の共用の放射光設備も引き続き活用し、放射光と実験室を分け隔てることなく、適切な分析サービスを顧客へ提供することを目指している。顧客の皆様からからいただくニーズの解決に向けた、分析シーズの整備や高度化は使命である。今後も、材料開発に必要な構造解析および状態分析を提供するため、材料研究者と各種分析や放射光施設との橋渡し役を担っていきたい。

参考文献

- 1) 産業用専用ビームライン建設利用共同体(サンビーム)のホームページ：<https://sunbeam.spring8.or.jp/>
- 2) G.Kurdumoff and E.Kaminsky：Nature, 122 (1928), 475.
- 3) 佐藤真直：ふえらむ, 22 (2017), 291.
- 4) 武田美佳子, 大西隆, 向井陽一：神戸製鋼所技報, 55 (2005), 31.
- 5) 北原周：サンビーム年報成果集, 3 (2013), 17.
- 6) 北原周, 早川敬済, 稲葉雅之, 中久保昌平, 武田美佳子：サンビーム年報成果集, 1 (2011), 92.
- 7) 北原周, 早川敬済, 稲葉雅之, 衣笠潤一郎, 湯瀬文雄：金属学会春季大会予稿集, (2009) 159.
- 8) E.Nishibori, M.Takata, K.Kato, M.Sakata, Y.Kubota, S.Aoyagi, Y.Kuroiwa, M.Yamakata and N.Ikeda：Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., 467 (2001), 1045.
- 9) 西堀英治, 真木祥千子：日本結晶学会誌, 55 (2013), 95.
- 10) 棗田浩和, 北原周, 橋本俊一：鉄と鋼, 102 (2016), 51.
- 11) 北原周, 棗田浩和：こべるにくす, 25 (2016), 1.

(2017年6月27日受付)

先輩研究者・技術者からのエール

茨城大学 大学院理工学研究科 量子線科学専攻 教授

佐藤 成男

X線や中性子の大型施設の発展により、鉄鋼解析は新しい展開を迎えています。その中、北原氏は精力的にX線回折法を用いた鉄鋼解析の研究、開発を行うことで、本稿に記された多くの成果を得てきました。SPring-8の強み、ときに弱みを理解しながらその特徴を最大限活かした測定技術の開発は鉄鋼の未解明領域への挑戦、そして産業利用を指向するSPring-8への貢献として賞すべき業績です。

測定法開発の実際は失敗の積み重ねです。北原氏はスケール相解析や鋼中微量相解析において幾度かのトライアンドエラーを経て、ついに最適測定条件を見だし、測定法確立に至っております。苦しいデータとの格闘も多々あったかと思いますが、冷静に結果を判断し、粘り強く取り組んだ成果と思われまます。一方、SPring-8では利用機会が限られるため、失敗を最小限に抑え着実な成果を得ることが要求されます。そのプレッシャーのもと、測定法開発に身を置いてきた北原氏には敬服いたしております。

研究であれば放射光でトップデータを一度出せば良いのですが、受託分析業務では質の変わらぬトップデータを出し続ける必要があるかと思ひます。鋼中の相分率解析は古典的な受託分析テーマでありながら、実際に取り

組むとなかなか難しい課題です。特に微量相が対象であればなおのことです。北原氏は加工が容易なロッド状試料を準備し、デバイセラーカメラでこの課題を解決しています。よくよく考えると、ロッド状試料の回転により単純化したファイバー組織モデルとしてデータを取り扱えるため解析が容易になり、サンプリング、測定、解析全てがシンプルになり、洗練された手法と感心いたしました。

今後、放射光、中性子施設における材料解析利用はますます広がると予想されます。J-PARCの大強度中性子施設では鉄鋼組織解析基盤が確立しつつあり、小型中性子源においても基本測定法が構築されつつあります。さらに、次世代放射光施設SLIT-Jの建設が予定され、軟X線やナノビームX線利用が普遍的になります。これら量子ビームの発展をいかに鉄鋼材料解析の高度化につなげ、材料開発のイノベーション創出に貢献するかが、国内鉄鋼産業の競争力向上に不可欠な要素になると思ひます。北原氏にはこれら分野に積極的に関わって頂き、新たな測定・解析法の提案・開発、研究テーマの探索など量子ビーム解析を先導し、この分野の若手リーダーとして活躍頂くことを期待しております。

新日鉄住金(株) 先端技術研究所 主幹研究員

相本 道宏

鉄鋼材料やそれを取りまく様々な材料の評価・解析技術を開発する仲間として、北原周さんにエールを送らせていただきます。北原さんは、学生時代の高分子薄膜の構造解析にかかわる研究を経て、企業に入社後に鉄鋼材料の評価手法の開発に携っておられますが、一貫して放射光利用を解析シーズとして活用してこられた技術者です。

北原さんが「躍動」で述べられている技術開発は、マックス・フォン・ラウエが確立して以来100年以上の歴史を持つX線回折法を基軸として、放射光科学で深化させた評価技術です。SPring-8を活用している優位性、有意性については佐藤先生も述べておられますが、北原さんの勤務地の地の利を活かしていることも特徴です。

SPring-8は、産業界の利用も急激に拡大しており、物質科学でいえば、鉄鋼だけでなく、様々な先端材料の原子・電子の構造、極端条件下の材料物性、新物質創製、材料改質などに活用されています。生命科学や医学、製薬における有機分子の立体構造解析や屈折コントラストなどを用いた高解像度イメージング、応用環境浄化用触媒、環境汚染微量元素の分析、地球科学分野などにも活用されています。企業がSPring-8を利用する場合には、

評価の実用性が求められていること、およびビームタイムの時間的な制約から、測定も計画から実行、結果の解析まで含め大変なハードワークになります。北原さんは製品開発のための評価や欠陥品の原因調査などで長時間SPring-8に張り付かれることも多いそうですが、これは北原さんにかぎらず、放射光利用研究者・技術者は皆様そうかもしれません。

X線回折技術は、鉄鋼分野でも非常に古くから活用されている、主に結晶構造を評価する方法です。構造の同定や定量、結晶子のサイズや結晶化度の解析、集合組織有無・配向度解析・格子歪算出、残留応力の測定など様々な応用が可能です。光源に強力な放射光を活用することで、ラボX線では見えなかった事象を明らかにし、メカニズムを解明していくのが北原さんのご研究です。

今回の北原さんの研究成果は、放射光とX線回折を組み合わせた手法であり、鉄鋼製品の高品質化に大きく寄与しています。今後も、鉄鋼協会の研究会活動などを通じ、更なる鉄鋼分野の放射光利用解析技術の発展と鋼材の特性向上に資するメカニズム解明に寄与し続けて頂くことを期待しています。