



## 入門講座

鉄鋼材料における析出物の利用 - 2

# 析出物を捉える

Recognition and Identification of Precipitates in Materials

山田克美 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  
Katsumi Yamada

## 1 はじめに

材料は主たる組織を構成する母相に加え、材料作り込みの初期段階から存在する介在物や熱処理等の組織調整段階で新たに出現する析出物などからなっている。鉄鋼材料を例にとると、母相を構成するフェライトやオーステナイト相、もしくはベイナイトやマルテンサイトなどの低温変態相等の平均結晶粒の大きさ、これらの相の体積分率や分布状態が材料の機械的特性を大きく支配する。このため、所望の材料特性を実現する目的で、成分設計とともに、様々な加工熱処理方法が実施されている。一方、析出物は母相よりも圧倒的に小さな体積分率で存在するものの、IF (Interstitial element Free) 化や析出強化などの優れた材料機能を付与することができる。反面、結晶粒界等での占有的な析出現象は、材料の粒界応力腐食割れ<sup>1)</sup>や、粒界脆化を誘引することもあり、材料研究者には、このような析出物の功罪をよく理解したうえで高度な析出制御を行うことが要求されている。

現在、材料の成分や熱履歴の情報があれば、Thermo Calc. などの計算科学によって材料中の析出現象を予測することも可能になってきた<sup>2,3)</sup>。しかし、実用材料中の組織形成は熱的に非平衡状態で起きることが多いため、析出位置や個々の構造ならびに大きさなどの情報は、実験的に検証することが重要である。析出現象を捉える手段は、古くより電子顕微鏡法やX線回折法 (以下XRD) あるいは化学的抽出法が適用されているほか、示差熱分析 (DSC) など析出現象に伴う熱的变化を捉える間接的手法もある。更に近年では、高輝度放射光を用いたX線吸収微細構造 (XAFS) 解析<sup>4)</sup>、高エネルギーX線や中性子線を線源とする小角散乱法 (SAXS, SANS) も有効な解析手法である<sup>5)</sup>。また、析出前駆段階といわれるクラスタリング状態から数nmレベルまでの極微細析出現象を捉えるには、Atom probe法が好適である。

本稿では、鉄鋼材料中の析出物を捉えるために適用されて

いるこれらの手法のうち、構造、組成ならびに大きさを評価できる汎用的な手法を紹介し、それぞれの特徴を概説する。

## 2 析出物を評価する汎用的手法

Table1に析出物を評価できる代表的な手法を一覧で示した。材料中の析出現象を高精度に捉えるには、これらの手法を目的に応じて選択し、必要に応じて補完的に併用する。ここでは、鉄鋼分野で伝統的に適用されてきた表中の★印の手法について以下で解説する。

### 2.1 抽出分析法

母相から析出物を選択的に抽出し、これらを形態別に元素定量する本手法は、他の手法に較べて代表性に優れ、析出現象を大まかに捉えることが可能である。分析対象析出物の種類に応じて、酸溶解法、ハロゲン溶解法、電解法などから適切な抽出法を選択することが重要である<sup>6,7)</sup>。

鋼中には、 $Al_2O_3$ などの脱酸生成物や溶体化温度域で析出するTiNなどの安定窒化物がある。これらを効果的に分離するには臭素-メタノール溶解 (以下Br-Met溶解) によって抽出する。しかし、Br-Met溶解法では、微細な炭窒化物、硫化物あるいは酸溶解性のあるAINなどが母相とともに溶解してしまうため、これらを抽出するには電解抽出法が適用される。電解液としては、10%アセチル-アセトン (以下AA電解) やサリチル酸メチル (以下MS電解) を使用するのが一般的である。抽出分析法はバルク試料の代表性を保証するだけでなく、析出物を構成する金属元素を数ppmまで定量することが要求されるため、一般的に0.2g~0.5g程度の試料を溶解することが行われる。適切な抽出法によってバルクより分離された析出物は、フィルターを介して濾紙等上に捕集され、後工程の定量分析に供される。

抽出分析においては、抽出残さの定量分析によって評価さ

Table.1 Widely used methods to evaluate precipitation.

| 手法          | 特徴   | 分析可能試料            | 得られる情報                    |
|-------------|--|-------------------|---------------------------|
| ★抽出分析法      | 酸溶解や電解により析出物を残さとして抽出し、ICP法などで着目元素を定量             | バルク試料             | 抽出された析出物を構成する金属元素の形態別の定量値 |
| ★X線回折法      | 析出物の結晶構造を反映する回折ピークを検出                            | バルク試料もしくは電解抽出残さ試料 | 析出物の結晶構造<br>析出物の平均的な大きさ   |
| ★電子顕微鏡法     | 走査電子顕微鏡もしくは透過電子顕微鏡法による析出物の直接観察・分析                | 研磨試料、抽出残さ試料、薄膜試料  | 析出物の形態、析出位置、結晶構造および組成     |
| ★XAFS解析法    | 着目元素の配位数に起因するX線吸収スペクトルの微細構造を解析                   | バルク試料             | 固溶状態、特定析出状態の存在比率          |
| Atom Probe法 | 原子レベルの逐次的電解蒸発と高感度質量分析法の組み合わせにより、微小体積中の元素分布を再構築可能 | 針状微小バルク試料         | 微小体積中の元素相関、クラスター          |
| X線、中性子小角散乱法 | X線もしくは中性子線が試料を透過する際、透過ビーム近傍の小角領域に現れる散乱プロファイルを解析  | 一次線源が透過可能なバルク試料   | 小角散乱現象に起因する、散乱体の形状や大きさの情報 |

れる金属元素の析出量から、析出が予想される酸化物や炭酸化合物、硫化物等の化学量論組成を仮定し、析出物を構成する酸素、窒素、炭素そして硫黄などの析出量も間接的に知ることができる。また、鋼の成分から、析出元素量を差し引くことで注目元素の固容量を推定することがなされてきた。しかし、一般的なフィルター濾過法による抽出では、数nm未満の微細析出物の濾過漏れにより、固容量が過大に評価されたり、不安定析出物が電解液中での溶解することによって正しい析出量の評価が困難な場合もある。濾過漏れの問題に対しては、例えばニュークリポアフィルターを用いたサイズ別定量法ならびに電解液の直接定量分析法の適用により、素性の良くわかっている析出現象に対しては非常に高精度な定量分析が実現している<sup>8)</sup>。

一方で、前述した析出物の種類による適正な抽出法の選択は、多くの経験に基づいて提案されたものであり、場合によっては適合する抽出方法を見出すことが困難な場合もある。

例えば、耐熱鋼などの高合金系においては非常に複雑な炭化物や金属間化合物が混在するため、これらを適切に分離抽出することは容易でない。例えば鉄鋼協会では分析部会の析出物分析小委員会が高合金・超合金中析出物の抽出分離定量法について報告している<sup>9)</sup>。

実際に化学的抽出法によって目的の析出物が狙い通りに分離されているかどうかの検証手段としては、X線回折法や電子顕微鏡法による直接観察・分析が有効である。これらの手

法適用においては、フィルターや濾紙上に分離した試料を用いることができる。

## 2.2 X線回折法

X線回折法 (XRD) は、上述の抽出分析法とともに材料中の平均的な析出情報の取得ができる有力な手法である。試料は平滑なバルク試料表面もしくは化学的な抽出法でフィルター上に捕集した残さ試料をそのまま用いることができる。但し、一般的なラボX線回折の場合、X線の侵入深さは材料表面数 $\mu\text{m}$ 深さ程度であるため、対象析出物の体積分率が小さい場合、母相情報に埋もれてしまう。非常に微細な析出物 (一般的に平均粒径で数nm~数100nm) が微量に存在しているケースでは、フィルター上に抽出した残さ試料を対象とすることが多い。特に微量 (体積分率で0.01%以下) な析出物からの微弱な回折ピークを捉えるためには、表面敏感な薄膜光学系を適用する。XRD法で得られるのは、析出物の結晶学的な情報であり、材料組成と熱処理履歴、さらには前節の抽出法等によって、ある程度の析出予測をしておくことが重要である。Fig.1には、Ti-V複合添加熱延鋼板から取得した抽出残さから得た薄膜XRDチャートの例を示す。残さは、 $\text{V}_8\text{C}_7$ 、 $\text{Fe}_3\text{C}$ およびTiNを含むことが示唆され、実際にFig.1内に示したように、残さのICP分析で析出物を構成するFe, Ti, Vが定量される。

XRD法では個々の析出物の結晶構造が得られるのに加え、その回折ピーク幅には粒子径の情報が含まれる。析出物の平

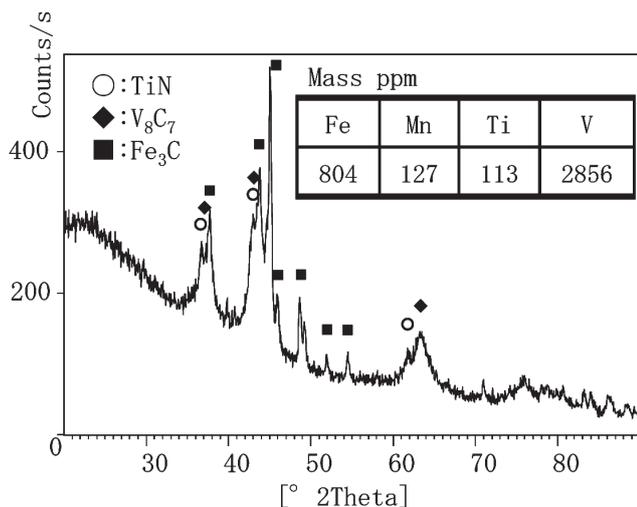


Fig.1 Typical XRD chart obtained from an extracted residue of Ti and V bearing hot rolled steel sheet.

均粒径が数nm~数百nmで変化する場合、X線回折ピークの幅に系統的な変化が認められ、Scherrerの式 ( $D = K \cdot \lambda / \beta \cos \theta$ ) から粒子径 (D) の推定も可能である。但し、この関係式の定数Kは粒子形状依存があるため、本式で求められる粒子径Dはあくまでも相対的な指標と考えるべきである。また、粒子径が100nmを超えてくると回折ピークにサイズ情報は反映されなくなるため、析出物の大きさの情報は電子顕微鏡法等による検証が重要である。

2.3 電子顕微鏡法

析出物の大きさが数nm~数μmのオーダーの場合、電子顕微鏡法による直接観察が有効である。特に、近年の電子顕微鏡はエネルギー分散型X線分光法 (以下EDS) や電子エネルギー損失分光法 (以下EELS) といった元素分析機能を有しており、析出物のサイズ、形態、構造情報さらに析出位置に加え、組成も含めた多彩な情報を得ることが可能である。以下では試料調整が比較的容易である走査電子顕微鏡法 (SEM) の特徴を述べた後、特にサブミクロン以下からシングルnmレベルの極微細析出物まで評価可能な透過電子顕微鏡 (TEM) に関して詳しく解説する。

2.3.1 SEM

SEMでは、バルク試料とXRD法で用いるフィルター上の残さ等が観察・分析対象となる。フィルター上の残さは凝集していることが多いため、溶媒に分散し希薄溶液としたものを滴下・乾燥してから観察することで個々の析出物同定を行う。これに対して、バルク試料の観察では、鏡面研磨した試料表面を化学エッチングあるいは電解研磨などによって組織を現出して行く。特に非水溶媒系電解液を用いた定電位電解

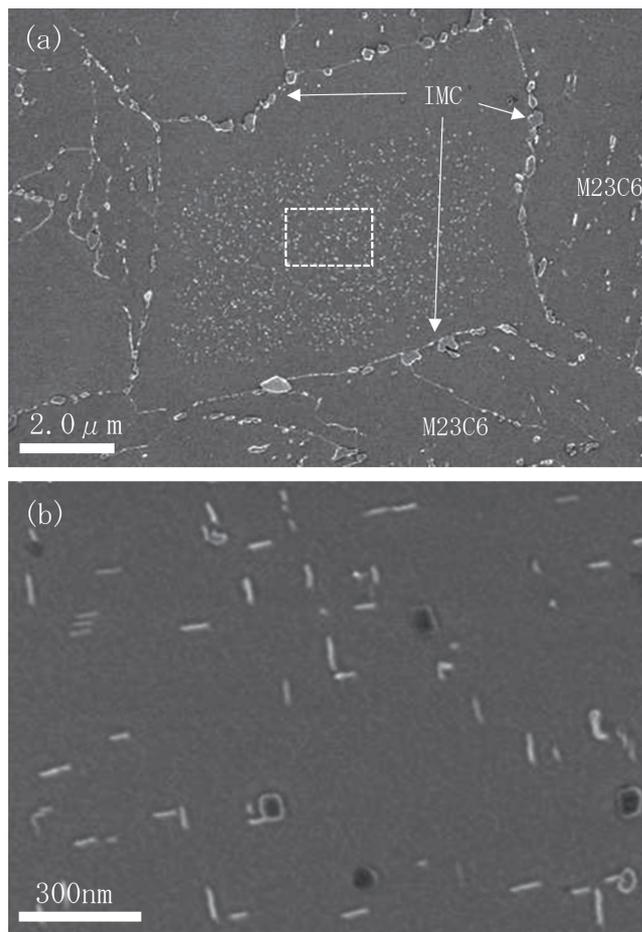


Fig.2 (a) Low magnification SEM image of 9% Cr tempered martensitic steel included δ-ferrite area, (b) an extended SEM image represents thin platelet precipitates inside a δ-ferrite observed with 1keV acceleration voltage.

法 (SPEED法) は<sup>10)</sup>、鋼中の析出物現出法として幅広く活用されている。母相と析出物との電気化学的な差を利用し、マイルドに析出物を浮き立たせることが重要である。SEM観察では適正な前処理を施した試料表面の観察により、析出物の位置 (粒界、粒内) の判定、析出物の大きさ・形態さらには組成情報を得ることができる。XRDや化学的抽出分析に対して不利となる情報の代表性に関しても、近年発達してきた自動分析機能の活用により、数千個以上の統計的な析出物評価が可能となってきたことで解消されつつある<sup>11)</sup>。

近年のSEMは低加速電圧下での試料最表面観察技術や多様な信号検出技術などが進歩してきた<sup>12,13)</sup>。現在では、これらの技術により、TEMで観察対象としてきた数10nm程度の微細析出物も高感度で検出することができる。SEM観察がTEMに対して優位な点は、評価できる視野が圧倒的に広いことである。数100~1000倍程度の低倍率観察により、材料中における対象析出物の平均的な分布形態を把握したうえで、個々の析出物にズームインし、これらの形態・組成評価が実施できる。Fig.2 (a) は、高Crマルテンサイト鋼の焼

き戻し試料の析出状態を低倍SEM観察したものである。視野中心には数 $\mu\text{m}$ の $\delta$ フェライト相が存在し、周囲の焼き戻しマルテンサイト領域との界面にFe-Cr,W系の金属間化合物(IMC)が析出している。また焼き戻しマルテンサイト相の界面には、サブミクロン程度の $\text{M}_{23}\text{C}_6$ が分散している。更に、 $\delta$ フェライト相の中心を加速電圧1kVで観察したFig.2 (b)では、一辺約100nmの板状析出が規則的に存在していることが明らかである。これらは、 $\delta$ フェライトに対して特定方位関係で析出した(V,Cr)Nである<sup>14)</sup>。Fig.3はTi添加鋼中に析出した微細なTiCのSEM観察例である。このレベルの微細析出物は、元素分析を優先する加速電圧15kV程度の観察では母相に埋もれて検出が難しいが、より表面敏感な低加速電圧下での適切な観察により、10nm程度まで評価可能であることがわかる。

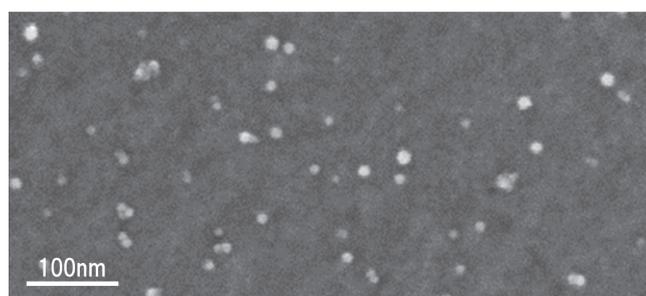


Fig.3 A high resolution SEM image of fine spherical TiC dispersed in an annealed steel with 3keV acceleration voltage.

## 2.3.2 TEM

### 2.3.2.1 TEMによる析出物解析力の深化

TEMは鉄鋼分野において多様な析出物解析に活用されてきた手法であり、低合金鋼、Cr-Mo鋼、ステンレス鋼などの高合金鋼に加え、電磁鋼板や超高張力鋼など膨大な研究事例がある。汎用的なTEMの像分解能は1980年代には0.2nm以下となっており、サブミクロンから数nmの極微細な析出物観察に対しては欠かせない装置であった。更にEDSやEELSといった元素分析機能が付与されることで、個々の析出物の情報を精緻に捉えられる手法として広く認知されている。1990年代以降の電子銃のFE化、2000年初頭の高感度EDS分析装置の発展がナノ解析を確固たるものとし、2005年以降の球面収差補正電子顕微鏡<sup>15)</sup>の登場により、解析能力はサブnmまで深化している。TEMによる析出物評価においては、観察可能な視野が小さいため、情報の代表性という点では劣位である。一方で、他手法では難しい、個々の析出物と母相との結晶学的な方位関係、微細析出物の内部構造、析出物の複合状態解析など、析出現象の本質を議論するうえで重要な知見を得ることができる。以下では、TEMによる析出解析のポイントを試料作製法ごとに解説する。

### 2.3.2.2 試料に依存する析出物認識のポイント

TEMでは、目的に応じて試料調整法が選択される(Table2)。母相の影響を回避するには、2.1で述べた抽出残さを含む分

Table.2 Specimen preparation techniques for TEM.

| 手法名      | 調整方法と特徴  | 得られる析出物情報   |
|----------|--|---|
| 分散法      | 抽出残さを溶媒に分散し、炭素等の支持膜を有する金属メッシュに滴下・乾燥。析出物が凝集しやすい。                                  | サイズ、形態、組成および結晶構造  |
| 抽出レプリカ法  | エッチング等によりバルク試料表面に析出物を露出させ、炭素蒸着膜等に析出物を転写したものを金属メッシュに固定。析出物単体の評価に適する。              | 同上<br>粒界段差の転写で析出位置も判断できることがある                                 |
| 電解研磨法    | 3mm $\phi$ ディスク試料を電解により極薄化。理想的な無歪加工であるが、組織に依存した選択研磨が生じやすく、厚み不均一。                 | サイズ、形態、組成および結晶構造に加え、母相中の分散状態、方位関係さらに複合析出状況も把握可能               |
| FIB法     | バルクの特定位置より極微小体積を選択的に薄片化(Gaイオンによる加工)。評価体積が極端に小さいが、試料厚みの均質性は確保。Gaイオン照射によるダメージ導入あり。 | サイズ、形態、組成および結晶構造。分散状態評価は困難<br>試料厚みが一定のため、析出物内部や界面近傍の組成変動も評価可能 |
| イオンミリング法 | 金属試料への適用には、電解研磨等で予備研磨したものを、Arイオン等で物理的にスパッタリングして薄片化。広い視野が確保できる一方、調整に時間がかかる。       | 同上<br>視野が広い分散状態も評価可能。   |

散溶液をマイクログリッドと呼ばれる支持膜付きの金属メッシュ等に滴下したものや、バルク試料表面から抽出レプリカ法<sup>16)</sup>によって、炭素蒸着膜に析出物を転写した試料が有効である。いずれも、析出物単体の結晶構造や組成分析を高精度に実施するうえで利用されてきた手法である。Fig.4には、Fig.2と同様の焼き戻しマルテンサイト組織から得た抽出レプリカ試料のTEM像を示した。レプリカ試料では、母相組織に存在する様々な界面の段差が転写され、粒界析出など母相中の析出位置の特定ができることも多い。

バルク試料から薄膜試料を作製するためには、一般的には電解研磨法が適用されている。電解研磨試料で観察可能な視野の広さと試料厚みは、200~300kVの加速電圧でも100  $\mu\text{m}$   $\phi$   $\times$  300nm程度である。このため、着目する析出現象の材料厚み方向での不均一性に注意し、適切なサンプル採取を行うことも重要である。前述の残さ試料やレプリカ試料では、析出物と支持膜間の散乱吸収コントラストの違いで観察することができるのに対し、薄膜試料では電子回折条件に依存した母相の結晶方位コントラストの寄与が大きく、条件によっては析出物の視認性が大きく低下することがある。析出物は薄膜化した母相中に埋め込まれた状態にあり、電子回折図形には母相と析出物の情報が重畳する。暗視野法などで析出物を選択的に光らせるには、適切な観察方位の設定が要求される。

電解研磨法は金属試料の薄膜方法として広く用いられているが、母相と析出物などの第二相間には導電性の違いがあり、研磨速度の違いが生じる（選択研磨）。観察対象析出物がサブミクロンサイズで、TEM薄膜試料を貫通する大きさの場合、母相と析出物の界面が優先的に除去されると、析出物

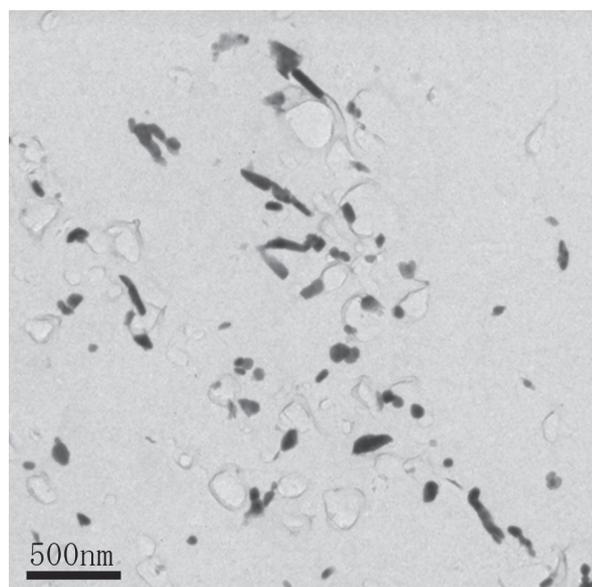


Fig.4 A typical TEM image of replica specimen prepared from tempered martensitic steel.

は試料から脱落してしまうこともある。炭窒化物や酸化物など電解されにくい領域と母相間には研磨速度の違いによる段差が生じるため、高精度元素分析時の誤差要因となることに注意が必要である。

電解研磨における局所的な試料厚み発生を低減し、均一厚みの試料を得る手法として、Arイオンミリング法やFocused Ion Beam（以下FIB）法がある。前者は、導電性に乏しい半導体材料や構造用セラミックス材料を薄膜化するために開発された。金属系材料においては、電解研磨で薄片化した試料の仕上げ研磨として用いることが望ましい。ブロードなArイオンビームを上下斜めから照射して物理的に表面をスパッタリングするため、電解研磨で生じた表面凹凸が低減し、比較的広い視野で均一な薄片化ができる。

FIB法は、1990年代に半導体分野の欠陥解析のニーズを背景に発達してきた特定領域の試料調整法である。現在では、SEM機能と液体金属Gaイオンビームによる加工機能が併用できる装置も多い。前述までの手法に較べて観察可能な視野が極端に狭いため、析出物の分散状態把握、サイズや組成情報の代表性は保証されない。しかし、数10nm厚みの均一な試料調整により、個々の析出物に対しては非常に高度な解析が可能である。Fig.5 (a) は、高強度熱延鋼板中に相界面析出したMC型析出物を走査透過電子顕微鏡法（以下STEM）の明視野像で観察した例である。個々の析出物は小さいものの、特徴的な列状析出形態が明瞭に認識できている。母相中に半整合析出した析出初期状態においては回折条件に加え、局所的な試料厚み変動が観察・分析精度を大きく左右する。Fig.5 (b) はFIB試料を用いた板状MC型析出物の厚み断面方向からの高分解能STEM像である。[001]<sub>bcc</sub>入射方位とすることで、極薄析出物の内部構造や析出物を横切る組成分析が可能となる。

### 2.3.2.3 元素分析による析出物検出

TEMでは従来の散乱吸収コントラストや回折コントラストによる析出物の認識に加え、元素マップの取得によって母相と組成の異なる析出物を捉えることも容易になってきた。EDSや波長分散型X線分光法（以下WDS）の分析機能を有するSEMや電子プローブマイクロアナライザー（以下EPMA）といった装置でも可能だが、一般には100nm程度の可視化が限界である。これに対してSTEM/EDSでは、数10nm未満の微細析出物検出も可能である。

TEMやSTEMでは、EELS法によっても元素マップを取得することができる。Fig.6 (a) - (d) には、EELS法に基づくEnergy filtering-TEM法<sup>17)</sup>による鋼中微細炭窒化物の元素マップの例を示す<sup>18)</sup>。EELSでは試料を数10nm以下に極薄化することが必要であるものの、例えば、3d遷移金属の炭窒

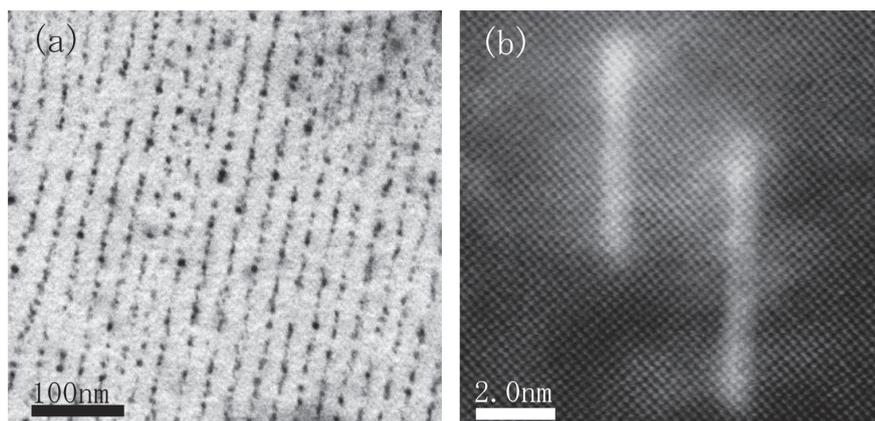


Fig.5 (a) A STEM bright field image represents inter-phase precipitation of MC in a hot rolled steel, (b) A high resolution STEM dark field image of fine platelet MC using FIB specimen.

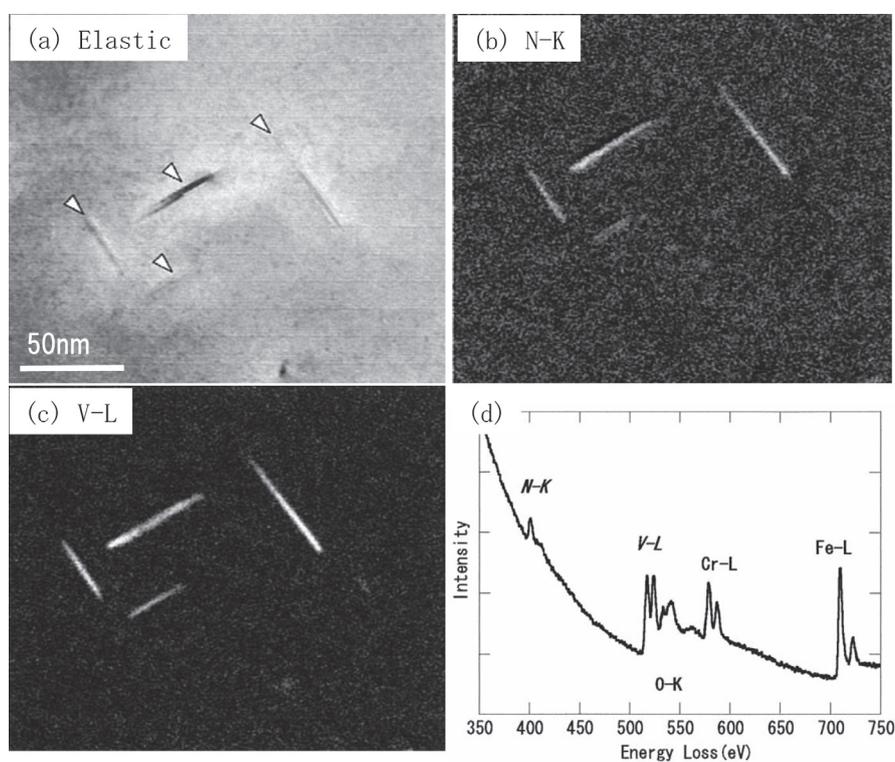


Fig.6 (a) - (c) are energy filtered TEM images of elastic, N-K and V-L core loss respectively, and (d) is an EELS obtained from an individual MX.

化物や酸化物であれば、軽元素や金属元素のコアロスマップを取得することで、母相中の析出物を比較的容易に可視化することができる。

#### 2.4 放射光によるXAFS解析法

近年、XAFSは大型放射光施設の産業利用ビームラインを用いて比較的容易に実施できるようになってきた。手法の詳細については教科書<sup>19)</sup>を参照されたい。ここでは、鋼中微細炭化物の解析に適用した例を紹介する。

実用鋼板中の析出現象を正確に捉えるためには、前節までに述べてきた化学的抽出法やXRD法による代表性に優れた実験データが必須であるとともに、個々の析出物の形態や組成については顕微鏡法による直接観察が重要となる。XAFSはこのような従来法に加え、析出物を構成する特定元素のX線吸収スペクトルに現れる原子配位の情報から、着目元素の母相中における析出・固溶状態を評価でき、化学的抽出法に匹敵する材料の平均情報を反映する。

Fig.7 (a), (b) は、鋼中に存在するTi, Moの析出状態を、

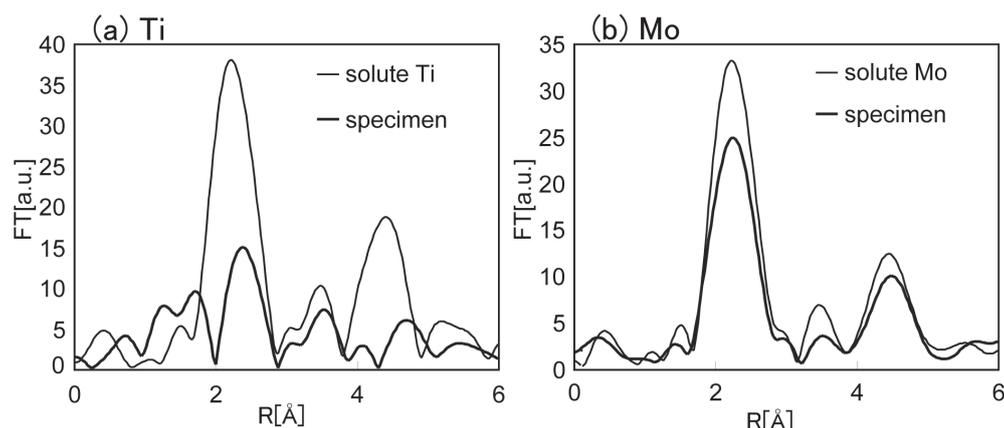


Fig.7 (a) and (b) represent change in radial distribution function of Ti and Mo calculated from XAFS spectra between two conditions in quenched specimen (solute condition) and as rolled steel.

Ti-KおよびMo-KのX線吸収端スペクトルから導出した動径分布関数を固溶状態との比較で評価した例である。Fig.7 (a)から熱延鋼板ではTiの析出が進行しているのに対し、Fig.7 (b)のMoでは析出率が相対的に低いことが捉えられている。抽出分析では数nm未満の極微細析出物の濾過漏れが、固溶・析出量の評価に誤差が生じるのに対して、XAFSにおいては非破壊分析であり、分析対象元素の周囲の原子配位状態の平均値から、析出⇄固溶状態を判断することができる。但し、鋼中の特定元素の析出状態が多様な形態で存在する場合には析出率を正確に決定することは難しい。

### 3 究極的な析出物分析法

前節までは、鉄鋼分野において広く用いられてきた手法に関して記述してきた。これらの手法は、母相中の析出物が数nm以上で明確に識別できるものに対して非常に有効であるが、析出物の大きさがより小さく、構造も不安定なクラスターレベルになると評価は著しく困難となる。例えば鋼中のCu析出については化学的な抽出法は困難であるとともに、初期析出状態は母相と構造が同じであるため、TEMでの観測もままならない。こうした析出前駆段階の評価に対しては、古くからAtom probe法や近年ではX線、中性子線の小角散乱法(SAXS, SANS)といった手法が適用されている。これらについては詳しい解説<sup>20)</sup>に譲るとして、ここでは、汎用的な手法に対する優位性についてのみ述べるにとどめる。

#### 3.1 Atom probe法

Atom probe法では極微細な針状試料先端の逐次的電界蒸発により、あらゆる原子の位置を再構築し、3次元的な元素分布を原子レベルで捉えることができる。明確な回折コント

ラストが得られない原子数個から数10個程度と言われるクラスターレベルの評価に対して圧倒的に優位であり、アルミ合金中の溶質クラスター解析等に適用されている<sup>21)</sup>。かつては分析対象の針試料の作成が難しく、また鉄鋼材料においては強いパルス電界で針試料が折れやすいなど実験的に難しい点があったが、現在はFIBによる試料作製の効率化、レーザーアシスト技術などの進歩により非常に効率的な実験が可能となってきている。しかし評価可能な試料体積は数100nm<sup>3</sup>程度であるために、材料中の不均質な現象を捉えるには他手法の併用による検証が不可欠である。それでも、電子顕微鏡法では評価の困難な軽元素から重元素まで、固溶元素の定量ができることは非常に魅力的である。

#### 3.2 X線、中性子線の小角散乱法

X線や中性子の小角散乱プロファイルの解析の優位性は、非破壊分析でなおかつ試料の平均情報が得られることにある。鉄鋼材料の場合、X線や中性子線が十分透過し、解析可能な小角散乱強度が得られる程度まで試料の厚みを制御する必要はあるものの、材料のバルク状態を維持して実験が可能である。得られる散乱ベクトルと強度のプロファイルには、母相中に均一分散する分析対象物の情報が重畳するため、母相からのプロファイルとの比較で散乱体の平均サイズや形状および量を推定することができる。但し、析出物のサイズに大きな分散がある、もしくは析出物種が多様である場合には、平均情報として得られる散乱プロファイルからこれらを逆解析することは困難である。一方で、析出物種が限定的で、粒子サイズや形状が均質である場合、高窒素マルテンサイト鋼の時効試料中に形成した窒素濃化クラスターのようにシングルnmサイズの析出前駆段階の挙動を評価することもできる方法である<sup>22)</sup>。

## 4 析出物観察・分析の次なるステップ

ここまで述べてきたように、鉄鋼に代表される金属材料中の析出物解析には目的に応じて様々な解析手法が適用されてきた。材料のマクロな特性と対応させるには、より代表的な情報が得られる化学抽出法やXRD法が優位であり、材料中の析出の不均一性や、個々の析出物の構造や複合状態、母相との方位関係など、よりミクロな情報取得にはSEM, TEMが広く用いられている。加えてXAFS, Atom probe, SAXSおよびSANSなど、析出現象の理解を深めるうえで重要となる析出前駆段階の解析まで可能となってきた。すなわち、材料研究に携わる者にとって、ミクロンサイズからシングルナノメートルサイズの析出物は、何らかの手法によって捉えることができている、この分野で残された課題の一つは、析出現象の動的変化の観察である。これまでも示差走査熱量計 (DSC) 等における熱的变化を捉えることで、間接的に析出現象を捉えることは行われてきたが、直接観察の事例は少ない。

各種熱処理過程を凍結した試料の観察により、析出現象の時系列的変化を調査した研究は非常に多く、その場観察・分析による析出現象の追跡が実現すると、析出核の形成、合体・成長、溶解といった析出制御を行う上で重要な現象を正確に把握した材料設計が可能となる。既に、大型放射光施設を利用したその場実験の多くが様々な動的変化を捉えることを目的に実施されているが、ほとんどが母相組織変化に関連しており、析出現象に関しては体積率が小さいこともあり容易でない。電子顕微鏡内でのその場加熱実験も有力な手法の一つではあるが、実プロセスの熱処理を模擬できる加熱・冷却機能や数msecの時間分解能での記録系の整備、高速での元素分析など難しい点も多い。いずれこれらの技術課題が解決し、巨大な製造設備で日々作られる鉄鋼製品中の析出現象を、実験室レベルで動的に再現し、日本が誇る高機能鉄鋼製品製造への的確なフィードバックができるようになると信じていたい。

## 参考文献

- 1) 例えば 小岩正倫：防食技術, 32 (1983) 9, 526.
- 2) 大谷博司, 長谷部光弘：ふえらむ, 11 (2006) 7, 21.
- 3) 山下孝子：ふえらむ, 12 (2007) 4, 24.
- 4) 名越正泰, 河野崇史, 佐藤馨：JFE技報, (2006) 13, 25.
- 5) 大沼正人：ふえらむ, 22 (2017) 8, 36.
- 6) 成田貴一：鉄と鋼, 60 (1974) 13, 94.
- 7) 安原久雄：ふえらむ, 4 (1999) 4, 14.
- 8) 城代哲史, 石田智治, 猪瀬匡生, 藤本京子：鉄と鋼, 99 (2013) 5, 362.
- 9) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会析出物分析小委員会：鉄と鋼, 79 (1993) 8, 1.
- 10) 田口勇：日本金属学会会報, 20 (1981) 1, 58.
- 11) <https://www.zeiss.co.jp/microscopy/products/microscope-software/smartpi.html>
- 12) 名越正泰, 河野崇史, 佐藤馨：表面技術, 54 (2003) 1, 31.
- 13) 谷山明：顕微鏡, 44 (2008) 1, 16.
- 14) K.Yamada, M.Igarashi, S.Muneki and F.Abe：ISIJ Int., 43 (2003) 9, 1438.
- 15) 例えば 原田嘉晏, 富田正弘：顕微鏡, 46 (2011) Suppl. 3, 3.
- 16) 抽出レプリカ法：電子顕微鏡試料技術集, 日本電子顕微鏡学会 関東支部編, 誠文堂新光社, (1970), 134.
- 17) 木本浩司：電子顕微鏡, 38 (2003) 2, 118.
- 18) 山田克美：JFE技報, (2006) 13, 18.
- 19) 宇田川康夫：X線吸収微細構造, 日本分光学会測定法シリーズ, 26 (1993)
- 20) 宝野和博, 弘津禎彦：金属ナノ組織解析法, アグネ技術センター, (2006)
- 21) 宝野和博, 村山光宏：まてりあ, 38 (1999) 7, 563.
- 22) M.Ojima, M.Ohnuma, J.Suzuki, S.Ueta, S.Narita, T.Shimizu and Y.Tomota：Scr. Mater., 59 (2008), 313.

(2019年4月23日受付)