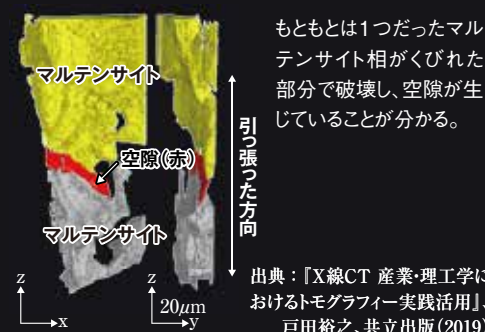


Techno Scope

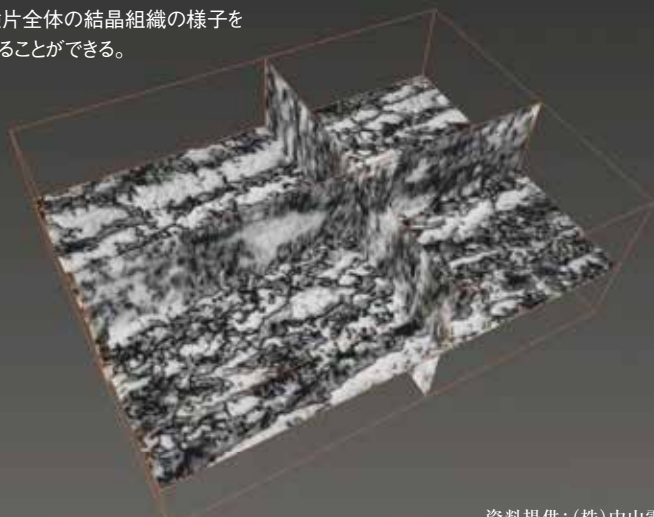
DP鋼の引張試験で観察された
マルテンサイト相の損傷の
3Dイメージング例(図1)

もともとは1つだったマルテンサイト相がくびれた部分で破壊し、空隙が生じていることが分かる。

出典：『X線CT 産業・理工学におけるトモグラフィー実践活用』、戸田裕之、共立出版(2019)

DP鋼の金属組織の3Dイメージング例(図2)

試験片全体の結晶組織の様子を捉えることができる。



資料提供：(株)中山電機

金属組織の新しい観察方法

材料内部の結晶構造などの様子をありのままの状態で知ることが、研究者の長年の夢の一つであった。三次元構造がどのようなになっているのか、変形や破壊などがどのように発生し、進展していくのが観察できれば、材料を深く理解することができる。近年、大きく進歩した三次元観察技術の技術動向と、最新の成果の一端を紹介する。

進化する3Dイメージング技術

3Dイメージング技術とは、物質内部の結晶構造や組織の様子を可視化する技術である。医療分野では、CT(コンピューター断層撮影：Computed Tomography)がよく知られており、今や欠くことのできない医療ツールの一つになっている。トモグラフィー(tomography)とは、断層撮影法を意味する言葉で、ギリシア語で"slice"を意味する"tomos"と"image"を意味する"graph"が語源になっている。

材料の3Dイメージング技術は、従来から行われている破壊分析と、近年、進歩の著しい非破壊分析に分けることができる。

破壊分析では観察対象となる試料の表面を少しずつ削りとる必要がある。機械研磨や収束イオンビーム装置(FIB)を用いる方法があり、新しい表面が現れるたびに、その都度、光学顕微鏡や電子顕微鏡(SEM)などを用いて表面観察を行う。これらの画像を積層することで三次元画像を再構成していく。

また、ウルトラマイクローム(ダイヤモンドナイフ)によって作製した連続切片を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察する方法や、針状のサンプルの先端に電界をかけ、蒸発した原子を分析することで立体的な原子の配置を観察する3次元アトムプローブ(3DAP)なども、よく知られた破壊分析方法である。これらの方法は、複数の断層画像から三次元画像を再構成することから広義のトモグラフィーと呼ぶことができる。

これに対して狭義のトモグラフィーは非破壊分析で、透過画像

を用いて三次元画像を得る方法である。透過画像を得るには、さまざまな量子ビームが利用されている。中性子ビームを用いる方法は、水素などの軽元素の感度が高く、比較的大きな試料のイメージングが可能である。しかし、空間分解能は100 μmオーダーで、構造材料のマイクロ構造や亀裂などを判別することは難しい。電子ビームを用いた方法にはTEM-CTがあり、原子レベルから数十μmオーダーまでのスケールでイメージングができる。しかし、電子が試料を透過する必要があるため、試料は薄膜にする必要がある。

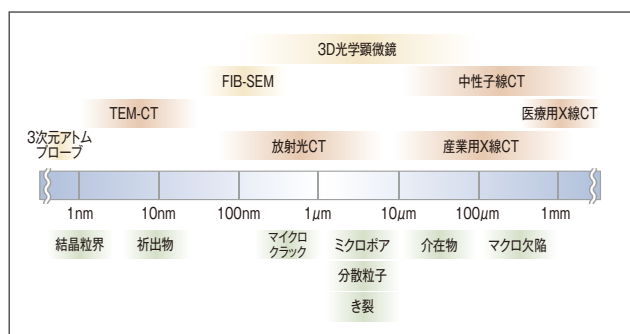
また、医療用と同じくX線を用いる方法もある。X線CTはSPRING-8のような第3世代以降の大型放射光施設の完成により、近年、大きく進歩して鉄鋼材料への適用が始まってきた方法である。空間分解能は1~0.1 μmで、さらに、材料内部の変化を連続的に捉えることも可能になった(3Dに時間軸を加え4D測定と呼ばれる)。

これらの3Dイメージング技術(図3)の進歩に加え、材料の微細構造解析の新しいニーズも3Dイメージングへの関心を高めている。従来の観察方法による投影像や平面像などの二次元画像のみでは理解が難しい複雑な微細構造について解析する必要性が高まっていることや、材料の破壊に伴うき裂の発生と伝播などを連続して観測する4D計測に対するニーズの高まりなどがその背景にある。

以下、本稿では自動化されたシリアルセクションング法による3D光学顕微鏡による3Dイメージング技術と、シンクロトロン放射光施設(SPRING-8)を利用したX線CTについて、最新の技術とその成果の一端を紹介していく。

● 空間分解能の比較 (図3)

3Dイメージング技術は、観察したいスケール(空間分解能や視野)、試料の大きさや加工性、求める情報などによって使い分ける。



自動化によって、観測効率と精度を飛躍的に向上

シリアルセクションング法は、試料の表面研磨と試料表面の撮影を繰り返し行うことで、二次元画像から三次元画像を再構築する観察手法である。研磨の方法には、FIB研磨と機械研磨があり、いずれもz軸(深さ方向)の分解能を上げるためには研磨ピッチを細かくする必要がある。また、バルク試料全体の3Dイメージを構築しようとすると、研磨をはじめとした一連の作業量は膨大なものになる。

近年、研磨から表面観察までの一連の工程をすべて自動で行える3D光学顕微鏡が開発され、材料研究における3Dイメージの活用拡大が期待されている。

自動化された3D観察は次のように行われる。まず、観察する試料は樹脂などで固定され、専用の治具に取り付けられて研磨される。従来の方法では、回転する研磨盤に研磨剤を塗布し、試料は研磨面を下にして研磨されていた。開発された3D光学顕微鏡では、研磨盤と試料の位置が上下逆になっていることが特徴である(図4)。

手作業による研磨では、研磨面の平面性を維持するためには作業に熟練する必要がある。特に研磨面が凸面になることが多く、視野40 μmで1500倍程度まで拡大すると、研磨面に0.2 μm

の差があると視野内でフォーカスを合わせることが難しくなる。

3D光学顕微鏡では、研磨盤は研磨工程毎に洗浄され、研磨剤もその都度塗布することにより、安定した研磨面を実現することに成功している。研磨工程が終了した試料は、表面を観察するために洗浄され、研磨量が測定される(図5)。

表面観察では、試料の位置の把握が重要になる。従来の手法では、試料の近傍に埋め込まれた位置合わせ用の目印を付ける金属片などにマイクロビッカース硬さ試験機などで圧痕を付けて、位置合わせの目印にしていた。しかし、圧痕は研磨によりやがて消失してしまうため、数工程毎に打ち直す必要があり、観察領域にずれが生じないようにするためには、細心の注意が必要であった。これに対し3D光学顕微鏡では、試料台に工夫を加えることで、位置合わせの課題を解決している(図6)。

これらの工程により取得できるセクションング画像は、手作業では1日に5枚程度が限度だったという。しかし、自動化することで1日に100枚のセクションング画像を取得することが容易にできるようになっている。

3D光学顕微鏡による観察例をいくつか示す。図7は、DP鋼のボイド(空隙)(図7(a))とそれを2値化したもの(図7(b))である。ボイドの大小や立体構造が捉えられていることが分かる。また、図8は、観察結果から鉄中の介在物を取り出したものである。

自動化の実現には、3D光学顕微鏡のハードウェアの開発に加え、オペレーションノウハウの蓄積も重要である。試料の硬さなどの性質や、観察の目的などに合わせて研磨盤や研磨剤、そのほか表面処理条件などを変える必要がある。これらの情報をライブラリとして利用できるようにすることで、従来は熟練した技術者が手間と時間をかけて測定していた3D観察が、研究を始めたばかりの学部生にも可能になったのである。これにより、従来1カ月がかりの測定がわずか1日でできるようになり、従来は行うことが難しかった試料のスクリーニング観察なども可能になった。もちろん、目的とした観察を行うためには、試料毎に最適な条件を微調整する必要がある、それがユーザーそれぞれの観察ノウハウになる。

● 3D光学顕微鏡の研磨から表面観察まで



研磨(図4)
回転する研磨盤が上部に設置され、研磨面上にした試料が下方から研磨盤に押し付けられる構造になっている。



洗浄(図5)
研磨剤を洗い流すほか、エッチングなどの処理が行われることもある。

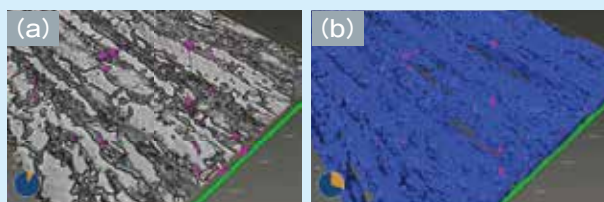


表面観察(図6)
試料はz軸方向にしか移動しないので、常に同じ範囲を観察できる。

資料提供: (株)中山電機

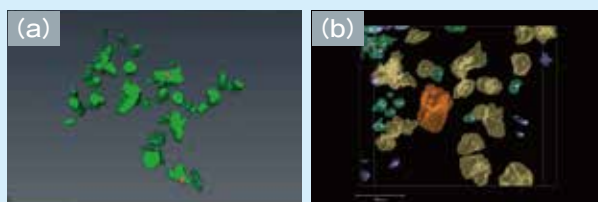
● 3D光学顕微鏡によるDP鋼のボイドの観察例(図7)

(a)では、薄いグレー：フェライト、濃いグレー：マルテンサイト、紫：ボイドを示している。
(b)は、観察結果(a)を2値化することで分かりやすくしたもので、青：フェライト、紫：ボイドを示している。



● 3D光学顕微鏡による鉄の介在物の観察例(図8)

(a)では、緑：介在物、オレンジ：ボイドを示す。(b)では粒径毎に色分けして表示している。



資料提供：(株)中山電機

さらに、3D光学顕微鏡は光学顕微鏡以外の分析手法と併用することも可能だ。EBSD結晶方位、ナノインデント硬さ測定、EDX成分分析、SEM微小領域観察、FIBセクションングSEM微小領域3D観察など、複数の分析装置を併用するマルチモーダル解析にも対応している。

世界最大の三次元X線顕微鏡

3Dイメージング技術のもう一つのトピックスは、X線CTを使用する観察技術である。鉄鋼材料を観察する場合、鉄鋼材料を透過できる高エネルギーのX線と μm オーダーの空間分解能が必要である。これを実用レベルで実現したのが、大規模放射光施設SPring-8を利用したX線CT技術である。

鉄鋼材料をX線CTで3Dイメージングするためには、まず、材料を透過できる高エネルギーでかつ高輝度のX線源が必要である。世界にいくつか存在する第3世代と呼ばれる放射光施設のひとつであるSPring-8は、鉄鋼材料のトモグラフィーに最適な光源であるといえる。以下、SPring-8におけるシンクロトン放射光を用いたX線CT(SRCT)について、説明する。

SPring-8におけるSRCTでは、以前から構造材料のミクロ組織が見える程度の高分解能が追求されているが、2017年にアルミニウムとチタン、2018年には鉄鋼材料に適用できる程度の高エネルギー化が世界に先駆けて達成されている(図9)。周長約1.5 kmの蓄積リングなどから構成されるSPring-8では、約250 mのイメージング用ビームラインを世界最大の三次元X線顕微鏡として利用できる。

X線CT装置を構成する要素は大きく分けてX線源、試料回転ステージ、検出器の3つである。また、3Dイメージングを行う際には、空間分解能やコントラストなどの画像処理技術も重要である。ここではX線CTの鉄鋼材料への適用実現に不可欠であったいくつかのイノベーションについて紹介していく。

まず、空間分解能については、収束させたX線で試料を透過する結像型(空間解像度100 nm)を採用することで、従来の透過したX線をCMOSセンサーなどで検出する投影型(空間解像

度1 μm)を上回る空間解像度を実現した。さらに、SRCTでは、これらを切り替えて観測できる実験装置を構築したことで、マクロ特性と局所的な材料挙動とを結びつける、ズームイン・ズームアウトが可能になった。

また、鉄鋼材料のように原子番号の大きな元素から構成される試料を透過するためには高エネルギーのX線が必要になるが、同時に得られる画像のコントラストが低下するという課題があった。SRCTでは、X線吸収だけでなく、位相差を利用することで、オーステナイト相とフェライト相のような密度や化学組成が極めて近い組織でも明瞭なコントラストを得ることに成功した。

さらに、SPring-8が作り出す高輝度の放射光は短時間露光を可能にし、試料の時間変化を捉えることが可能になった。これは3Dイメージングに加えて、時間変化を捉えることができるので4Dイメージングと呼ばれる。

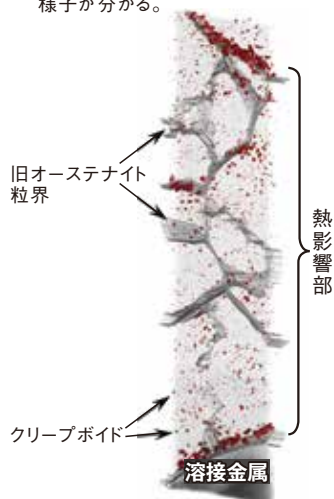
たとえば、材料の破壊では、SRCTにより鉄鋼材料中のき裂の様子を詳細に把握すること(図10)ができるようになったが、き裂進展の様子を捉えることができれば、破壊プロセスをより深く理解することができる。DP鋼(複合組織鋼：Dual phase steel)は、強さを受け持つ硬い部分と加工性を受け持つ軟らかい部分が絡み合って存在することで、強度と加工性を両立している。高強度が必要で形状が複雑な自動車部品などに用いられるが、二相組織が複雑にからみあって配置するため、変形や損傷、破壊などの挙動を把握することは難しい。これらの破壊プロセスを的確に把握できると、より高度な組織制御を用いた、一層の性能向上が可能になる。

DP鋼の破壊メカニズムには諸説あるが、4D観察を行った結果、いずれのプロセスも実際に試料内で発生していること、そのうちマルテンサイト自身の破壊のメカニズムが急速に進むことでDP鋼の破壊が支配されていることが明らかになった(図11)。

材料の破壊は試料の一部分から発生するが、4Dイメージングで時系列的に観察することにより、どこから、どのようにき裂が発生するのかを詳しく解明する強力な手がかりを得ることができる。十分な時間分解能があれば、ある状態からある状態への変化も

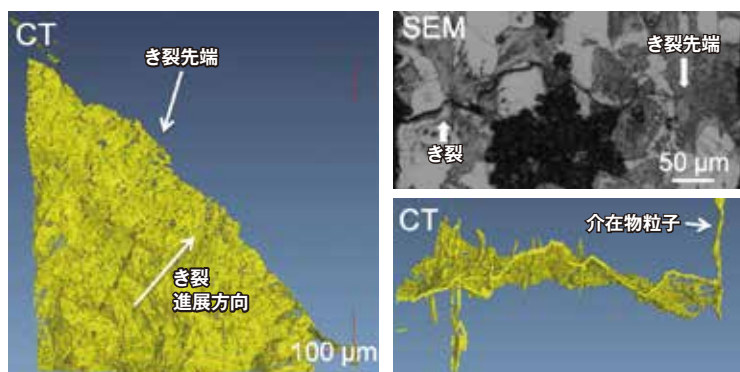
● 高Cr耐熱鋼溶接部付近で観察されたタイプIV クリープボイド(図9)

熱影響部の粒界やボイドの分布の様子が分かる。



出典：『X線CT 産業・理工学におけるトモグラフィー実践活用』、戸田裕之、共立出版(2019)

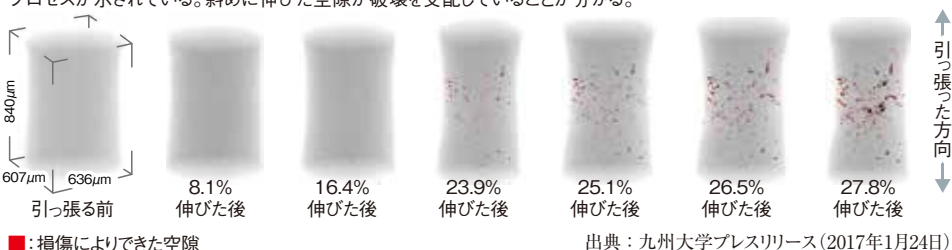
● 投影型X線CTで観察したフェライト-マルテンサイト組織を呈するS15C炭素鋼中の疲労き裂(図10)



出典：戸田、ISIJ International、Vol.52 (2012)、No. 3

● DP鋼の破壊プロセスをSPring-8でCTを利用して4D観察した結果(図11)

23.9%ほど伸びた後に高密度な空隙(赤色)が発生し、このうち、幾つかのものが急激に成長し、材料全体が破壊に至るプロセスが示されている。斜めに伸びた空隙が破壊を支配していることが分かる。



出典：九州大学プレスリリース(2017年1月24日)

途中を推測で補う必要がなく、変化のプロセスを確実に把握することが可能になる。

4Dイメージングを行うためには、観察中に試料に負荷をかける必要が生じる。そのため、回転する試料台に搭載可能な特殊な引張試験機などが必要になる。たとえば、破壊を観察する場合に $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の変化を捉えるためには、負荷は $0.01\text{ }\mu\text{m}$ のオーダーで制御する必要が生じる。試験機の設計では、それらをどのように計測し、制御するかから検討する必要があったという。

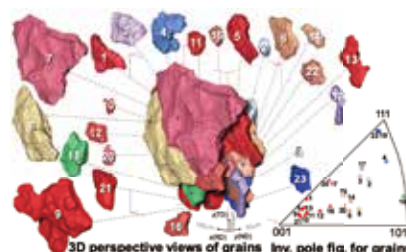
また、X線CTとあわせて結晶方位や元素濃度などの測定を行うマルチモーダル化により、より多くの3D/4D情報を得ることが可能になってきている。たとえば、X線回折法(XRD法)を利用したX線回折援用結晶粒界追跡(Diffraction amalgamated grain-boundary tracking: DAGT)法や回折コントラストトモグラフィー法(DCT)を利用することで、多結晶試料における結晶粒の変形挙動を追跡することが可能になっており(図12)、鉄鋼材料への適用が期待される。

世界をリードする日本の3Dイメージング技術

本稿で紹介した自動化された3D光学顕微鏡では、効率的な観測が可能になったことにより、これまでは難しかったスクリーニング観察なども容易に行えるようになった。

また、SPring-8におけるシンクロトン放射光を用いたX線CT(SRCT)では、非破壊分析による3Dイメージングに加え、4D観

● X線CTにペンシルビームを用いたXRDを援用したDAGT法の適用例(図12)



材料は、Al-Cu合金。結晶粒の形態が3D再構成され、その結晶方位分布がマッピングされている。

出典：『X線CT 産業・理工学におけるトモグラフィー実践活用』、戸田裕之、共立出版(2019)

察にも対応している。これらの技術は海外でも研究開発が行われているが、日本の技術に一日の長がある。特にシンクロトン放射光を使ったX線CTでは日本発の独自技術により大きなアドバンテージがある。

また、4D測定は、材料の変形や破壊挙動の観察だけでなく、結晶成長や相変態などの挙動の観察も可能であり、材料研究を今後、大きく推進するものと期待される。

さらに、測定の自動化やマルチモーダル化により各種3D金属組織の数値化・データベース化が加速すると考えられる。機械学習を利用したデータベースなどの整備も進んでおり、これまで以上にマイクロ構造を考慮した材料設計が可能になると予測される。3D/4Dイメージングの普及が、日本の材料科学の進展に大きく寄与するものと期待される。

●(株)中山電機、九州大学 戸田裕之教授 ●文 石田亮一