

特殊鋼開発のための評価・分析技術

Test and Analysis Methods and Their Applications to the Research, Development and Quality Control of Special Steels

古野 智也*1 伊卷 亮太*2 劉 莉*3 佐々木 雅之*4 澤井 隆*5

FURUNO Tomoya, IMAKI Ryota, LIU Li, SASAKI Masayuki and SAWAI Takashi

Synopsis: Four types of test analysis techniques that are useful for the research and development of special steel are introduced. ① Tribology test: In addition to general rotation and reciprocating sliding, block-on-ring tests used for lubrication evaluation can also be performed. Evaluation of soil and sand wear by ablation or slurry is possible. Various wear forms and sliding environments can be tested using 16 types of testing machines. ② Auger electron spectroscopy: Analysis examples of precipitates in steel, surface oxide films, and grain boundary segregation elements in fracture surfaces are shown. ③ Crystal orientation analysis using transmission electron microscopy: The features, advantages, and application examples of this technique are shown. ④ X-ray CT: Examples of non-destructive measurement of defects on the order of tens of microns are shown.

Keywords: Tribology; block-on-ring test; Auger Electron Spectroscopy; precipitates; Transmission Electron Microscope; orientation / phase mapping ; X-ray computer tomography;

1. はじめに

近年、材料に求められる機能や品質は多様化、厳格化の方向にあり、製品の安定供給や品質、特性の向上には製造工程や商品開発において材料特性を正確に把握することが重要である。特に商品開発においては従来にない多種多様な機能が求められ、それらを具現化するためのプロセスメタラジを確立する必要があり、開発材料の諸特性を評価し、新たな機能発現の基となる現象を解明することが極めて重要である。従って、材料試験や解析分析技術はこれまで機能発現メカニズム解明に幅広く活用されると共に、空間軸や時間軸などのスケール分解能を始めとする機能の多様化、高度化が進められてきた。即ち、試験分析技術の発展と進化は商品開発に必要不可欠であると言っても過言ではない。

そこで、既報¹⁾では、特殊鋼開発と試験分析技術の密接な関係構築が益々重要となっていることを述べ、近年進化を遂げてきた材料表面の評価技術、組織解析技術、添加元素の析出や偏析、微小域3次元解析技術について紹介した。また、企業が環境負荷低減の社会的責任を果たす上で

重要な役割を担う環境規制評価の分析手法についても触れた。本稿では、それに引き続き、特殊鋼の研究開発を支える最新の試験分析技術を紹介する。特性評価技術の一例として、摩擦、摩耗、潤滑などの接触現象を扱うトライボロジー評価技術、また、オージェ電子分析法によって表面や粒界の偏析元素の化学状態情報を得る方法、透過電子顕微鏡を微小領域の結晶方位解析に応用した事例を紹介する。また、非破壊で材料や製品の内部構造を3次元で観察計測するX線CT技術についても紹介する。

2. トライボロジー評価技術

トライボロジーとは、摩擦、摩耗、潤滑などの接触現象を研究する学問分野であり、材料の開発や設計、製造工程の改善、トラブル解析において重要な役割を果たしている。トライボロジーの研究開発には、摩擦・摩耗試験や表面性状評価を主とした表面計測・分析が広く用いられている。

2.1 摩擦・摩耗試験

トライボロジーを最適に制御するには、実機の摺動部で発生する摩擦・摩耗現象を十分に理解する必要がある²⁾。

*1 日鉄テクノロジー株式会社 研究試験事業所 材料特性評価部 接合・疲労室 主幹
 *2 日鉄テクノロジー株式会社 研究試験事業所 物理解析部 物理分析室 主査
 *3 日鉄テクノロジー株式会社 研究試験事業所 物理解析部 構造解析室 主幹
 *4 日鉄テクノロジー株式会社 研究試験事業所 物理解析部 構造解析室 主幹
 *5 日鉄テクノロジー株式会社 取締役常務執行役員 試験研究事業所長

しかし、現在の発展した科学技術を使っても、実機の摺動部におけるトライボロジー諸元の数値を予測することは非常に難しいため、摩擦・摩耗試験が必要である²⁾。

摩擦・摩耗試験は、その目的から、(1) 摩擦・摩耗メカニズムの科学的追究、(2) 摺動材料や潤滑剤の品質管理やスクリーニング、(3) 実機での摩擦・摩耗を再現、に大別される³⁾。当社では、(1)、(2) に関する試験を主に受託している。

摩擦・摩耗試験においては、実際の摩耗形態（凝着摩耗、アブレシブ摩耗、疲労摩耗、エロージョン摩耗、腐食摩耗など）や摺動環境（材料の組み合わせ、接触形態、雰囲気、面圧、すべり速度、温度、粗さ、表面処理、潤滑など）に合わせた試験方法を選択することが重要である。当社では、Fig.1 に示すように、一般的な回転・往復摺動に加え、潤滑評価にも使われるブロックオンリング、土砂摩耗評価のアブレーションやスラリーなど、16種類の試験機を使い分け、さまざまな摩耗形態や摺動環境の試験に対応できる体制を整えている。また、試験片形状の工夫や治具製作により、お客様特有の条件にも対応している。時には、お客様と知恵を出し合い、トライアンドエラーを繰り返しながら、新たな試験方法やデータ取得方法の構築にも取り組ん

名称	模式図
往復摺動試験	
回転摺動試験	
ブロックオンリング試験	
アブレシブ摩耗試験	
スラスト転動疲労試験	
2円筒試験	
エロージョン試験	
スラリー摩耗試験	
ナノスクラッチ試験	

Fig.1 弊社所有の主な摩擦・摩耗試験機スタンダード機と弊社独自開発機を合わせ、16種類の試験機を保有している。これらにより、幅広いお客様のニーズに対応できる体制を整えている。

でいる。

最近では、モジュールと環境チャンバーの組み合わせにより、1台で様々な摺動形態の測定ができる多機能型の試験機を導入した。Fig.2に多機能摩擦摩耗試験機の導入例を示す。現在所有しているモジュールと環境チャンバーは、回転(0.1~5000rpm)と高温(最大1000℃)、往復(0.1~80Hz)と高温(最大500℃)、ブロックオンリング(0.1~3000rpm)と高温(最大150℃)の3種類である。Fig.3にブロックオンリング試験状況を示す。本体はコンパクトであり、拡張性も高い⁴⁾。制御ソフトも充実しており、ループ、分岐、ステップアップ、ストップ&ゴー、終了条件など、多彩な試験条件が設定可能であり、小規模の実機シミュレーション試験も実施できる⁴⁾。このような多機能型試験機の導入は世界各国の研究機関でも進んでおり、今後の摩擦・摩耗試験の方向性を示していると考えられる⁴⁾。



Fig.2 多機能摩擦摩耗試験機例⁵⁾「モジュール」と「環境チャンバー」の組合せにより、1台でさまざまな摺動形態や環境下での試験が可能である。現在は、回転&1000℃高温、高速往復&500℃高温、ブロックオンリング試験に対応している。

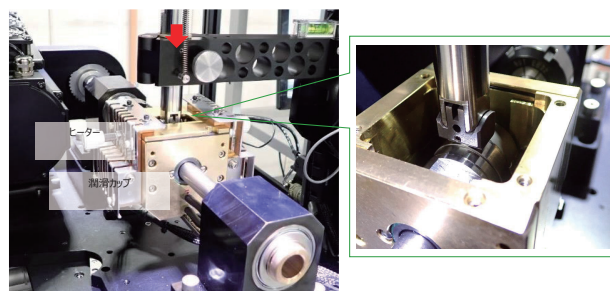


Fig.3 ブロックオンリング試験状況
ブロックオンリング試験は、主に潤滑油の評価に用いられる。また、ベアリングのラジアル荷重試験治具も保有している。

2.2 表面性状評価

表面性状とは、粗さ・うねり・表面凹凸・筋目・キズ・外観など、表面の幾何学的性質の総称⁶⁾であり、トライボロジー特性を支配する重要な因子の一つである⁷⁾。表面性状の評価方法は、「輪郭曲線方式(線粗さ)」と「三次元方式(面粗さ)」の2種類に分けられる。Table 1に評価方法と規格、当社の測定装置を示す。三次元方式は面での計測

であることから、凹凸の目の細かさや表面積、筋目の方向や方向性の強さなど、輪郭曲線方式では評価できない表面の特徴をパラメータとして数値化することができる。当社は様々な測定装置を保有しており、全ての規格に対応した表面性状評価が可能である。

当社所有の白色干渉顕微鏡は、共焦点顕微鏡（レーザ顕微鏡）では不可能な、高い垂直方向の分解能（0.1nm～1nm）を維持したまま、試験片のうねりなどの高低差（～7mm）や広範囲（～150mm角）での計測が可能な特徴がある。この技術は、シリコンウエハのような超平滑面から、ブラスト処理面のような極めて粗い表面まで、金属・樹脂・ガラス・電子材料・電気部品など、ありとあらゆるサンプルの形状・うねり・粗さ・質感等を可視化・定量化することに活用できる。評価例として、Fig.4にバイブレーション研磨面のコンター図、3D図、ISO25178パラメータを示す。また、Fig.5のように摩耗痕全体の表面形状を測定することで、測定箇所によるばらつきの影響を受けずに、

摺動部全体の摩耗量を評価することも可能である。さらに、摩擦・摩耗試験前後の三次元表面形状データから、耐摩耗性の高い材料や、なじみ過程などにおける微小な摩耗量を評価することもできる。

近年のトライボロジー特性に優れた表面や機能性の高い表面は、特殊な表面凹凸になっていることが多い⁶⁾。また、耐摩耗に優れた硬質薄膜などが普及しているため、極僅かな摩耗量を正確に把握する必要がある⁷⁾。そのため、白色干渉顕微鏡など高分解能かつ広範囲計測が可能な三次元形状計測装置の利用が広がっている⁷⁾。

3. オージェ電子分光法

3.1 原理と特徴

オージェ電子分光法（Auger Electron Spectroscopy：AES）とは、試料に電子を照射することで発生するオージェ電子を検出し、試料表面から数nm深さまでの定性分

Table1 表面性状の評価方式、規格、測定機（弊社保有）

評価方式	規格番号（表面性状パラメータ）		測定装置（弊社保有）
	ISO	JIS	
輪郭曲線方式（線）	ISO 4287：1997,Amd. 1：2009	JIS B 0601：2013	触針式表面粗さ測定機
新しい輪郭曲線方式（線） ⁶⁾	ISO 21920-2：2021	JIS規格化予定	触針式表面粗さ測定機 走査型プローブ顕微鏡
三次元（面）	ISO 25178-2：2021	JIS B 0681-2：2018	白色干渉顕微鏡 共焦点顕微鏡

表面性状の評価方法は、輪郭曲線方式と三次元方式の2種類に分けられる。弊社は様々な装置を保有しており、全ての規格に対応した表面性状評価が可能である。

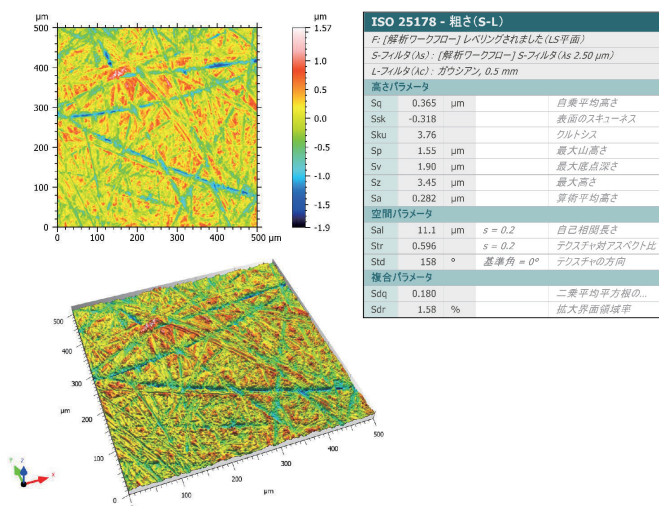


Fig.4 バイブレーション研磨面（ステンレス）の三次元表面性状（左上）コンター図、（左下）3D図、（右）ISO25178パラメータ
三次元方式は、輪郭曲線方式では評価困難な凹凸を有する表面でも評価できる。
右のように解析条件を開示することで、再現性のある評価が可能である。

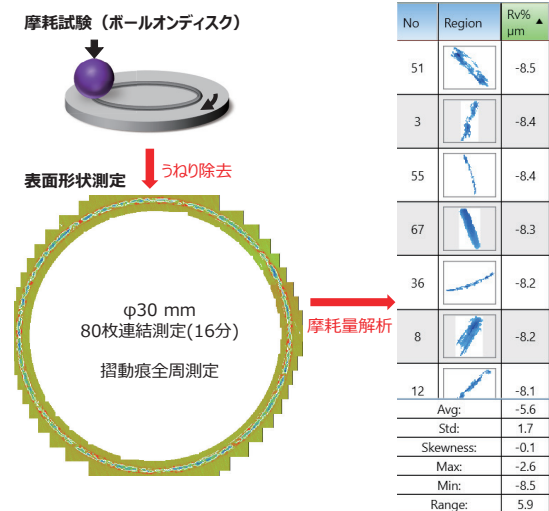


Fig.5 白色干渉顕微鏡による摩耗評価例
白色干渉顕微鏡は、共焦点顕微鏡では困難な広範囲を高速かつ高精度に測定することができる。摺動部全体の摩耗解析に加えて、右のように個別解析として特徴的な箇所を抜き出すこともできる。

析や半定量分析、さらに、元素マッピング分析を行う表面分析法である^{8, 9)}。その原理をFig.6 に¹⁰⁾、装置構成図をFig.7 にそれぞれ示す。AESは一次励起源が電子であるため走査電子顕微鏡 (SEM) としての機能も有する。同様に電子を一次励起源とする電子プローブマイクロ分析 (EPMA) とSEM/EDSがあるが、これらと比較してAESは空間分解能が高いことが特徴である。これはEPMAやSEM/EDSで検出する特性X線の発生領域が平面方向と深さ方向へ約1~2 μm広がっているのに対して、AESでは検出するオージェ電子の広がり範囲が平面方向に数十nm φ、深さ方向に数nmの範囲であることに起因する。

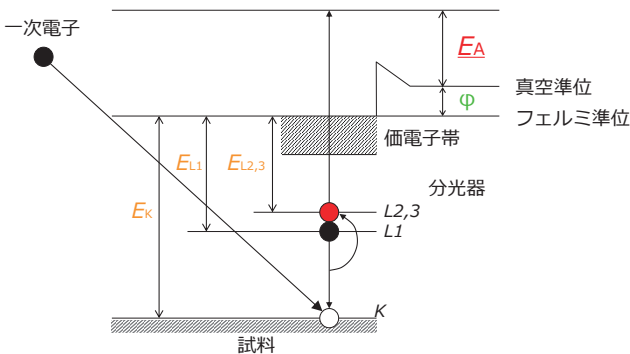


Fig.6 AESの原理

一次電子により内殻準位（エネルギー準位： E_K ）に空準位が生じ、外殻電子（エネルギー準位： E_{L1} ）がこの空準位に遷移する際に余剰エネルギーが解放される。このエネルギーが他の外殻電子（エネルギー準位： $E_{L2,3}$ ）に与えられるとオージェ電子として放出される。このオージェ電子の運動エネルギー（ E_A ）は元素固有の値を示し、次式で表すことができる。

$$E_A = E_K - E_{L1} - E_{L2,3} - \phi$$

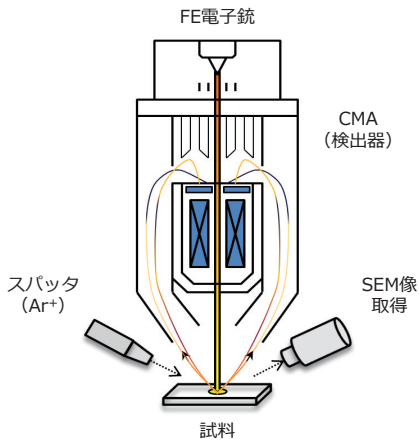


Fig.7 AESの装置構成

AES装置のうち円筒鏡型検出器（CMA）を採用した装置構成を示す。FE電子銃から電子を照射し、試料表面から放出されたオージェ電子は試料直上のCMAに取り込まれる。CMAは電子の取り込み角が大きいため、試料表面の凹凸による影響を受けづらい特徴がある。

3.2 化学状態別元素マッピング

AESの分析事例として、光輝焼鈍処理を施したステンレス鋼表面の元素マッピング分析結果をFig.8 に示す。表面のサブμm ~ μm オーダーの微細CrN析出物について、周囲のFeとは明瞭に分離されたN及びCrの分布像が認められており、元素が分布する範囲を正確に評価することが可能である。この結果はAESの空間分解能の高さを示しており、サブμm以下の極微細析出物の評価解析にも有効である。Fig.8 右上にはこのCrN析出物のAES定性スペクトルを示している。AESでは二次電子のバックグラウンドに対するピーク強度が低いため、他の分析手法で一般的に用いられる積分型のスペクトルではなく、ピークを強調できる微分スペクトルを用いることが多い。AESマッピング分析の応用例として、純銅の高温酸化膜の斜め断面における化学状態マッピング分析結果をFig.9 に示す。金属Cu、Cu₂O、CuOといった異なる化学状態ごとの分布が認められており、局所での化学状態分析に有効である。

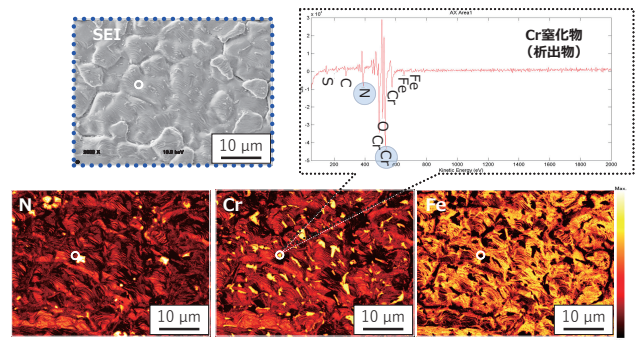


Fig.8 AESによる光輝焼鈍したステンレス鋼表面の元素分布分析
左上に分析箇所の二次電子像を示す。下部に左記と同一箇所のN, Cr, Feの分布を示しており、色調が明るいほど強度が強く色調が暗いほど強度が弱い。右上にCr濃度の高い部分のAESスペクトルを示す。この図からサブμmオーダーのCrN析出物の分布が確認できる。

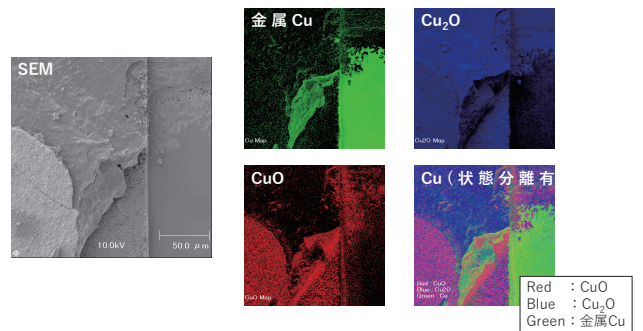


Fig.9 AESによる純銅の高温酸化皮膜斜め断面の化学状態マッピング
左に分析箇所の二次電子像を示す。右に同一箇所の金属Cu、Cu₂O、CuOの分布と合成図を示す。この図から価数の異なる酸化物の分布が確認できる。

3.3 深さ方向分析

Ar イオンスパッタリングを活用した分析事例として、二相ステンレス鋼の深さ方向分析結果を Fig.10 に示す。深さ方向分析後のCrの分布像からCr濃度の高いフェライト相とCr濃度の低いオーステナイト相を明瞭に判別し、近接した各相に対して深さ方向分析を実施することが可能である。深さ方向分析とは、数keVに加速したArイオンビームの照射によるスパッタリング現象と情報深さ数nmのAES分析を繰り返すことにより、1～3 μm程度までの深さ方向の組成分布を分析する手法である¹¹⁾。Fig.10 下部にはフェライト相およびオーステナイト相の深さ方向分析結果を示している。各相の酸化膜厚は約4 nmであり、各相で不動態皮膜中の組成が異なることが認められている。この結果はAESを用いることで皮膜構造を深さ方向に対して分解能良く分析できることを示している。

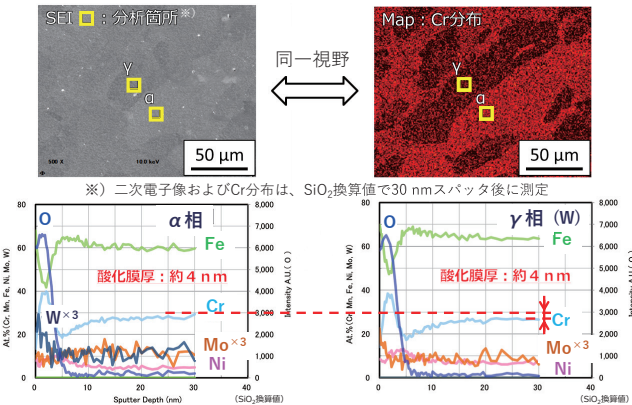


Fig.10 AESによる二相ステンレス鋼の深さ方向分析

左上に分析箇所の二次電子像を示す。右上に同一箇所のCr分布を示す。フェライト(α)相とオーステナイト(γ)相でCr濃度が異なることが確認できる。下部にはCr分布中に黄色枠で示した箇所の深さ方向分析結果を示す。酸化膜厚や皮膜中の組成を確認できる。

3.4 粒界偏析元素の分析

AES真空中冷却破断分析の破断機構模式図を Fig.11 に、分析事例として低合金鋼及び浸炭材の分析結果を Fig.12, Fig.13 にそれぞれ示す。一般的に鉄鋼材料ではP, S, Sn, Sb等の元素が結晶粒界に偏析することにより靱性が低下することが知られている¹²⁾。この粒界偏析の厚みは数原子層と言われており、SEMやEPMA等の分析手法を用いて断面方向から分析しても粒界偏析元素を捉えることは難しい。AESは情報深さが浅い、表面凹凸の影響を受けづらい、局所の元素分析が可能、超高真空(～10⁻⁸ Pa)中で破断可能といった特徴を活かすことで粒界偏析元素の分析に用いられてきた。破断機構は Fig.11 に示す通り、試料を液化窒素により冷却し、超高真空に保持したチャンバー内で衝撃破断することが可能である。Fig.12 に示す通り、平坦な粒界破面と凹凸のある特徴的な形状を示すディンプル破面が観察され、粒界破面にはC, P, Niが相対的に強く検出され、C, P, Niの粒界偏析が示唆される。

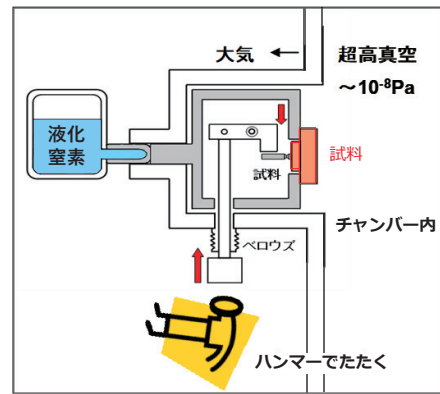


Fig.11 AES真空中冷却破断機構の模式図

試料は銅製の専用ホルダーにネジで固定し、図中央の固定具に設置される。液体窒素により試料を十分冷却し、ハンマーで衝撃印加部を叩くことで、試料を衝撃破断することが可能である。

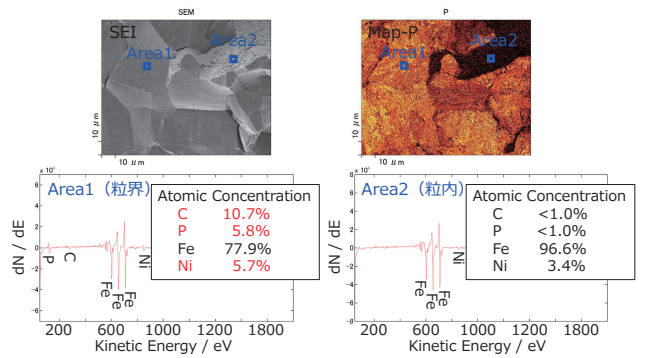


Fig.12 AESによる低合金鋼の真空中冷却破断分析

左上に分析箇所の二次電子像を示す。右上に同一箇所のP分布を示す。平坦な粒界破面と凹凸のある特徴的な形状を示すディンプル破面(結晶粒内)が観察され、粒界破面にはPが分布することが確認できる。下部には図中に青枠で示した結晶粒界と結晶粒内のAESスペクトルを示す。結晶粒界ではC, P, Niが相対的に強く検出されており、C, P, Niの粒界偏析が示唆される。

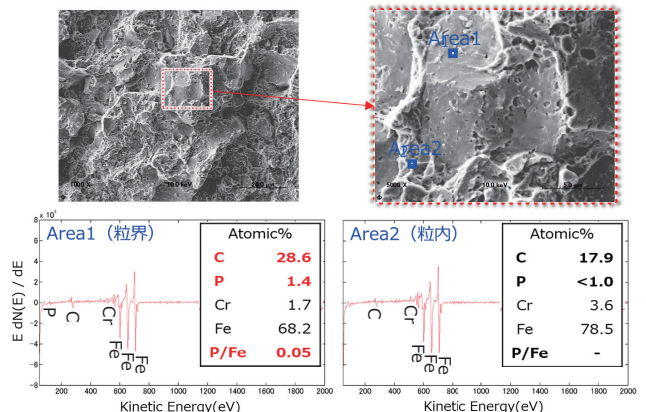


Fig.13 AESによる低合金鋼浸炭材の真空中冷却破断分析

上部に分析箇所の二次電子像を示す。下部には図中に青枠で示した結晶粒界と結晶粒内のAESスペクトルを示す。結晶粒界ではCはセメントライトとして析出し、Pは粒界に偏析していることが示唆される。

ディンプル破面が観察され、粒界破面 (Area1) では粒界偏析元素であるPの分布が明瞭に観察された。Fig.12 下部には粒界破面 (Area1) とディンプル破面 (結晶粒内、Area2) から取得した定性スペクトルおよび半定量値を示す。

しており、C, P, Niが粒界で偏析していることが示唆される。浸炭材についてもFig.13 に示す通り粒界破面とデンプル破面が観察され、Cはセメントイトとして析出、Pは粒界偏析していることが示唆される。PとFeのピーク強度比 (P/Fe) を試料間で比較することにより、粒界脆化の程度を比較することも可能である。

3.5 絶縁物の分析

SEM, EPMA, AES等の分析手法は試料に電子を照射する関係上、絶縁物ではチャージアップの影響で正しいデータが得られなくなる課題がある。その対策として、SEMやEPMAでは、一般的に帯電防止対策として、C, Au, Pd等の導電性物質を表面に蒸着する。しかし、AESは表面敏感な分析法であるため、蒸着物質が妨害となって分析が困難になる。この対策として、蒸着膜の厚みをnmオーダーで制御可能なOsプラズマコーターによって極薄の導電性幕を試料表面に形成させることで、絶縁物のAESによる評価が可能となる。

4. 透過電子顕微鏡を用いた結晶方位解析

4.1 電子後方散乱回折による結晶方位解析法の進歩と応用の拡大

金属やセラミックスの結晶方位は材料強度などの性質に影響を及ぼす重要なパラメーターである。走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) に搭載された電子後方散乱回折 (Electron BackScatter Diffraction Pattern : EBSD) システムによる結晶方位解析法が、1990年代にTSL社により日本に導入された。このEBSD法によって、ミクロ的な組織の結晶方位などの情報を可視的にわかりやすく表現できるようになった。EBSD法導入当初のSEMと比較すると、現在の電界放出形 (Field Emission : FE) SEMではよりビームが絞れるようになり空間分解能が大きく向上している。また、三次元観察やIn-Situ観察、透過観察などの進化によって応用が多岐に広がり、材料の組織観察には無くてはならない重要な解析技術になっている。近年ナノ構造化した機能性材料を解析するニーズが高まってきたが、EBSD法では試料中で散乱された電子線が光源となるため、その空間分解能は数十nm程度と限界がある。一方、透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) のナノビーム電子回折 (Nano Beam Diffraction : NBD) 法では数nmの粒子から回折パターンを得ることが可能であるが、EBSD法のように結晶方位マップとしてデータを得ることはできない。この課題を解決すべく、2006年にNanoMEGAS社は電子線を歳差運動させて回折パターンを得るプリセッション電子回折 (Precession Electron Diffraction : PED) 法を確立し、PED法とテンプレートマッチング法による指数付

けを組み合わせると結晶方位マップ/相マップを得るTEM/ASTAR法を完成させた¹³⁾。この手法により5nm程度の結晶粒径の結晶方位マップが得られるようになった。

4.2 電子後方散乱回折による結晶方位解析法の特徴

SEM試料室内におけるEBSD測定の様式図をFig.14 (a) に示す。電子線の入射方向に対して試料を約70°傾けて設置し、その傾斜面に電子線を照射すると、試料中で結晶格子の原子により散乱された電子線が新たな光源となる。この光源と試料表面間の特定の結晶格子面で回折された電子線の一部が試料表面から飛び出し蛍光スクリーンにほぼ均一な幅をもった帯状のバンドとして投影される。回折は様々な結晶格子面で生じるため蛍光スクリーン上には複数のバンドが現われ、EBSDパターンを形成する。また、得られたEBSDパターンからHough変換を用いたバンドの検出および結晶面の角度関係を用いた指数付けを行い、結晶方位を算出している。この過程を一定間隔でスキャンしながら繰り返し行うことで各測定点の結晶方位データを得る。逆極点図を利用したカラーキーに従い、この結晶方位を色付けし、二次元の結晶方位マップを得ることができる (Fig.15)。また、試料表面から50~70nm程度の浅い深さで回折を受けた電子線はEBSDパターンが形成される (Fig.14 (b))。ある程度に広がり散乱された電子線が光

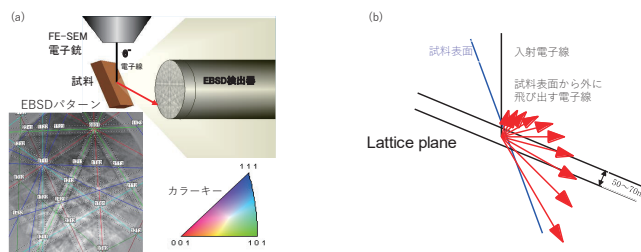


Fig.14 電子線後方散乱回折法 (EBSD) 原理のイメージ図

(a) EBSD測定の様式図 (b) EBSD/パターンの発生領域
Hough変換法を用いたEBSD/パターンの指数付けは、パターンの取込み、Hough変換によるバンドの検出、バンドの検出確認、バンドの指数付け、結晶方位の計算という流れである。

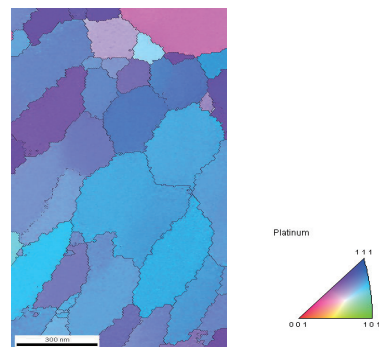


Fig.15 Pt-Rh線断面の結晶方位マップ
EBSD/パターンを得やすい重金属を用い、FE-SEMによる10万倍の高倍率で測定を行い、20nm程度の結晶粒を識別することができた。

源となるため、FE-SEMによる数nmのプロープ径のままの空間分解能は得られない。Fig. 15に示したPt-Rhの結晶方位マップでは、20nm程度の結晶粒を識別することができるが、これは試料が重金属でEBSDパターンを得やすいという事情によるものである。また、EBSDパターンは結晶格子をそのまま投影したような実格子のパターンであることから結晶方位を角度分解能 0.3° 程度と高い精度で得ることができる。一方、Fig. 16に示すように、ローラピッチング疲労試験後に表層 $300\mu\text{m}$ 深さまでに発生したき裂周辺組織のイメージオリティ (IQ) マップと結晶方位マップ ($CI > 0.05$) において、応力集中による大きな歪みが生じたため、一部のマルテンサイト組織は非常に微細な組織に変化し、空間分解能が十分でないため結晶方位を確定できない組織が多く存在している。これは高歪みおよび微細な結晶粒組織では、Hough変換法によるEBSDバンドの検出ができるほどのパターンが得られなかったためである。EBSD分析法において、高歪みまたはナノレベルの超微細粒組織を識別することは難しい課題である。

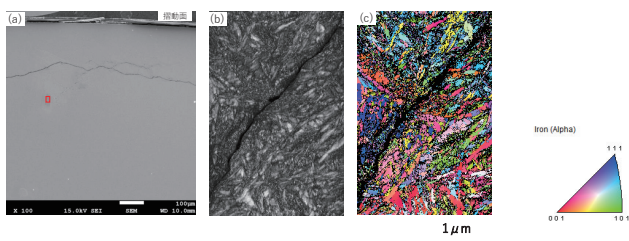


Fig. 16 ローラピッチング試験後表面から約 $300\mu\text{m}$ 深さ、内部き裂周辺FE-SEM-EBSD測定結果

- (a) ローラピッチング試験後試料の断面二次電子像 (赤枠：EBSD測定領域)
- (b) イメージオリティ (IQ) マップ
Hough変換後のピーク強度をパラメータとしたマップで、結晶性の善悪しに対応している。暗い箇所はパターンの質が悪い。
- (c) 結晶方位マップ ($CI > 0.05$)
CI値は検出したバンドを元に指数付けした結果から算出した0~1までの値である。
 $CI < 0.05$ の箇所はき裂周辺に多く点在している様相。

4.3 透過電子顕微鏡を用いた結晶方位解析の特徴

TEMを用いた結晶方位解析 (TEM/ASTAR) 法は、TEMをベースにした数nmの高空間分解能を持つ結晶方位解析/相マッピング技術である。電子線を透過させるため、観察用試料は 100nm 以下に薄くする必要がある。照射電子線が試料の結晶格子で回折され電子回折パターンを形成するため、電子線の広がりには限定的で、プロープ径がほぼ光源の大きさとなる。特にFE-TEMではプロープ径を 2nm 以下に絞ることができることから、TEM/ASTARシステムは高空間分解能のFE-TEMに搭載されることが一般的である。TEMのNBDモードで得られた電子回折パターンは、低次 (low order) のスポット輝度は高いが高次のスポット

輝度は低い。この問題を回避するため、TEM/ASTAR法では、電子線を歳差運動 (プリセッション) させて電子回折パターンを得るPED法を用いている。PED法ではFig. 17 (a)に示すように、TEMの偏向コイル (Deflector) によりプロープを試料面上に収束点ができるように傾斜させながら回し、試料より下側の偏向コイル (Image Shift coil) にて同期させながら電子線を振り戻すことでスポット状の電子回折パターンに戻している。これによって高次回折スポットの輝度が高くなり、 $1\sim 3\text{nm}$ 程度のプロープ径を維持した状態で良好な回折パターンを得ることが可能となった。また、TEMにおける回折パターンは通常逆格子で考えるため、エワルド球が逆格子点と交わる点が回折スポットとなって現れる。プロープを傾斜させることは、Fig. 17 (b)に示すようにエワルド球を傾けることに相当し、傾けた方向の逆格子点を横切る範囲が広がることになる。これを一周分積分することで中心の透過スポットからより遠い回折スポットも得やすくなる。一般的に、 $0.5\sim 1^\circ$ 程度のプリセッション角を使用すれば良好な結晶方位マップのための指数付けが可能となる。

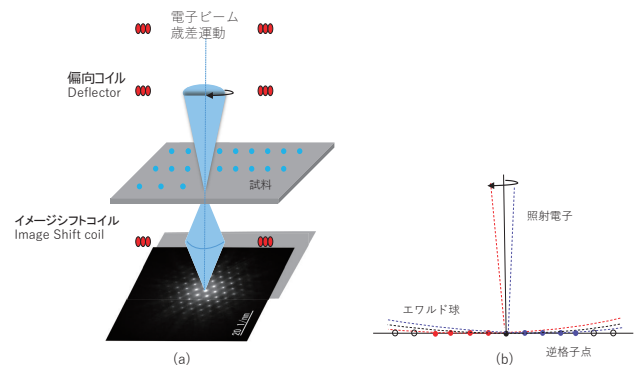


Fig. 17 TEM/ASTAR測定原理の模式図

- (a) 電子ビーム歳差運動をしながら試料上スキャンする模式図
(b) プロープを傾けたときエワルド球が投影した回折スポットの模式図

TOPSPIN Data Collectionソフトウェアでは、プリセッションの制御および指定されたステップサイズで電子回折パターンをマップ情報として収集している。TEM側の焦点合わせなどの調整後、専用のカメラで、上記測定領域をスキャンしながら電子回折パターンを収集し、後処理の指数付けに利用する。Fig. 18は二相ステンレス鋼SUS329J4Lの測定視野の明視野STEM像、測定箇所の回折パターンの例および予め作成したテンプレートの例を示す。収集した電子回折パターンをテンプレートと比較し、最も良くマッチングするテンプレートの結晶方位をそのパターンの結晶方位としている。また相同定の場合は、可能性のある複数の相のテンプレートを用意し、それぞれのテンプレートで指数付けを行い、最も良く一致した相のテンプレートをそのパターンの相 (および結晶方位) としてい

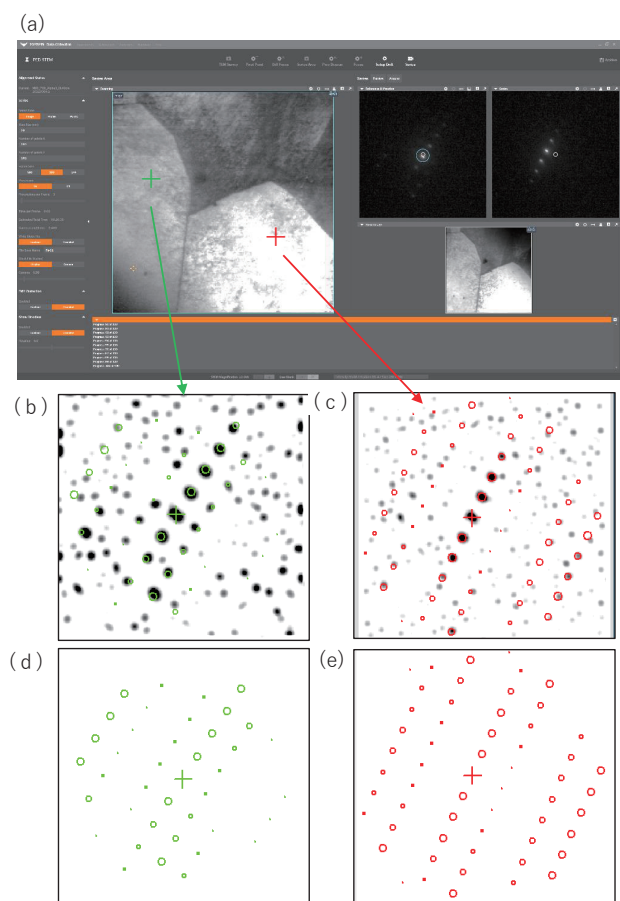


Fig.18 テンプレートマッチング法のイメージ図

- (a) 制御用PCに搭載したTOPSPIN Data Collectionシステム
- (b) 測定箇所の γ -Fe回折パターンおよび方位マッチング
- (c) 測定箇所の α -Fe回折パターンおよび方位マッチング
- (d) 予め作成した γ -Feテンプレート
- (e) 予め作成した α -Feテンプレート

テンプレートは、試料の結晶構造に基づいた逆極点図上で、可能性のある全ての結晶方位における回折パターンのシミュレーション像(テンプレート)であり、約 1° の方位間隔で作成されたものである。(b)と(c)のように、緑と赤2箇所の回折パターンは γ -Fe(緑)と α -Fe(赤)のテンプレートとを比較することで、相と結晶方位が求められる。

このような指数付け方法をテンプレートマッチング法と称する。以上のような解析で得られた結晶方位マップと相マップをFig.19に示す。

4.4 TEMによる結晶方位解析 (TEM/ASTAR法) の応用

4.4.1 転がり疲れによるき裂周辺の白色型組織解析

Fig.20 (a) に真空浸炭処理したSCM系鋼における転動疲労試験(ローラピッチング試験)後のき裂周辺組織を示す。摺動部直下約 $200\mu\text{m}$ 深さに生成したき裂付近に白色型組織を形成した様相を呈した。これは歯車が疲労破壊を起こす原因となっている¹⁴⁾。白色型組織の発生機構に関しては、従来から多くの研究がなされてきた。平岡らが行ったTEMによる組織観察の結果では、白色型組織の結晶粒径は約 10nm であると指摘している^{14), 15)}。このような超

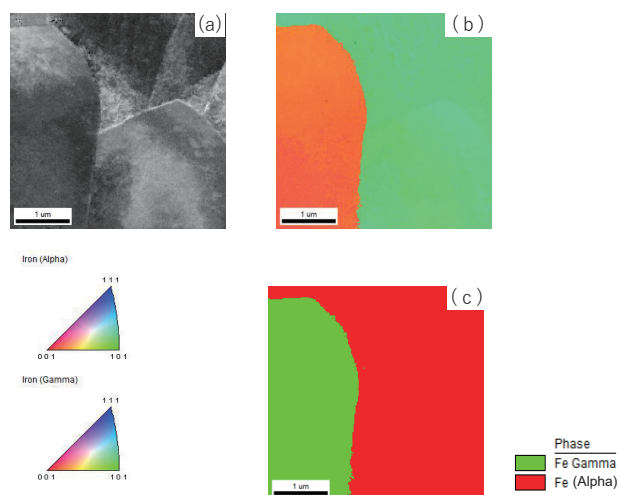


Fig.19 二相ステンレス鋼SUS329J4L結晶方位マップと相マップ

- (a) インデックスマップ
取得した電子回折パターンとシミュレーションとの一致度をグレースケールで表示する。インデックスマップにおいて暗い領域は、複数の結晶粒が薄片試料奥行き方向で重なり、シミュレーションとの一致度が低くなっている可能性がある。
- (b) 結晶方位マップ
- (c) 相マップ

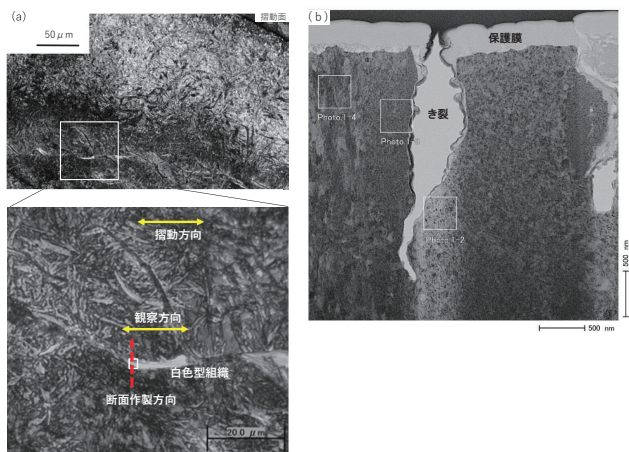


Fig.20 試料作製および分析箇所

- (a) ピッチング疲労試験後摺動部 $200\mu\text{m}$ 直下のマイクロ組織
- (b) 赤色破線に沿って作製した薄膜のTEM明視野像
Photo1-2: 白色型組織
Photo1-4: 母材部組織

微細組織に対してEBSDの空間分解能では十分な解析ができないと考え、TEM/ASTAR法による分析を行った。白色型組織上の赤色破線に沿って、FIBで $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ サイズ、 100nm 厚さ以下に製膜した。Fig.20 (b) のTEM明視野像に示したき裂の両側に超微細粒が点在していることが認められた。右側Photo1-2枠内($400\text{nm} \times 400\text{nm}$)を、プリセッション角 0.5° 2nm 間隔における測定結果をFig.21に示す。Fig.21 (a) のインデックスマップは、取得

した電子回折パターンとシミュレーションとの一致度をグレースケールで表したマップであり、本マップから個々の微細等軸結晶粒が明確に判別できた。ND、RDおよびTD三方向の結晶方位マップからは、顕著な配向性はみられないことが確認できた。また、Fig.22の結晶粒マップと結晶粒分布のグラフからは、5nm～15nmサイズの結晶粒も識別ができ、平均粒径は14nm程度であることが確認できた。Fig.23で示した母材部組織では、歪みの多いマルテンサイト組織においても結晶方位を同定することができた。

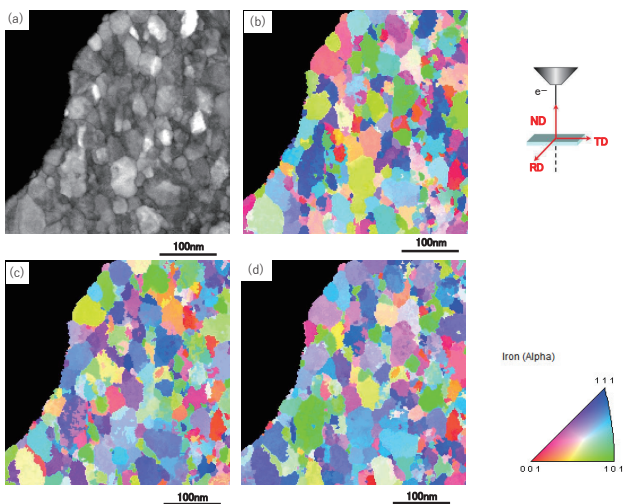


Fig.21 (a)白色型組織(Photo1-2)のインデックスマップ, (b) ,(c), (d) ND, TD, RD方向の結晶方位マップ

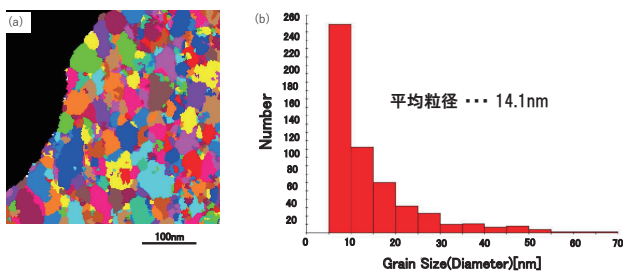


Fig.22 結晶粒マップと結晶粒径分布グラフ

(a) 5°以上の方位差を結晶粒界として作成した結晶粒マップ (ただし、結晶粒はEdge Grainを含む)

(b) 結晶粒径分布グラフ

粒内、粒界にみられる10nm前後の粒は、薄片奥行き方向で重なりのある粒が薄片加工過程において削れて粒の一部が残っているものである可能性がある。

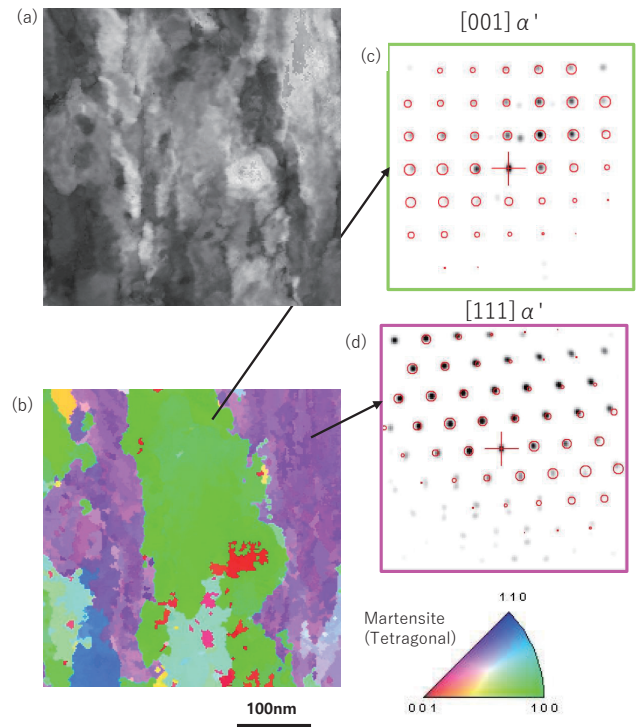


Fig.23 母材部 (Photo1-4) でのインデックスマップと結晶方位マップ

(a) インデックスマップ

(b) マルテンサイト組織の結晶方位マップ

(c) 緑色粒内[001]方位電子回折図形およびマッチング

(d) 紫色粒内[111]方位電子回折図形およびマッチング

4.4.2 ショットブラスト試験後表面層組織観察

ショットブラスト試験後のSS400鋼材の断面表面層部を50nm間隔で測定したEBSD結晶方位マップとSEM反射電子像を重ね合わせたマップをFig.24に示す。この測定では最表面数μm範囲内は結晶粒の微細化が認められたが、最表面から1μmまでの深さでは結晶方位の同定ができなかった。強加工による大きな歪みが導入されたことによる組織の微細化で結晶方位の同定ができなかったことが示唆される。最表面400nm×400nm範囲をTEM用の試料に加工し、プリセッション角0.5° 2nm間隔でTEM/

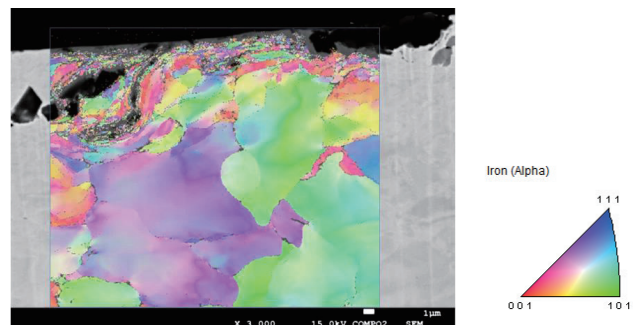


Fig.24 ショットブラスト試験後表面層断面におけるEBSD測定結果結晶方位マップとSEM反射電子像と同じ位置で重ね合わせた。

ASTAR法による測定を実施したところ、Fig.25に示すように、結晶方位を明確に測定することができた。表層は扁平粒を呈し、十数nmの結晶粒を識別することができた。同一粒内の方位差を表すKAMマップからは、最表層ではひずみが大きく、内部へ行くほど緩和されることが認められた。

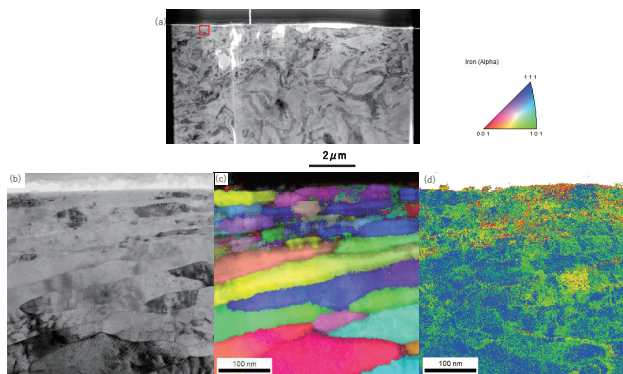


Fig.25 ショットブラスト試験後表層断面におけるTEM/ASTAR測定結果（測定領域：赤枠）
 (a) FIB作製した試料 (b) TEM明視野像 (c) 結晶方位マップ
 (d) KAMマップ（同一粒内の方位差を表す。赤い箇所は方位差が5°を超えた。）

4.4.3 超微細析出物の調査

クロムモリブデン鋼 (SCM440) の組織の特徴として、熱処理によってフェライト生地の中に多量の微細セメンタイト Fe_3C が析出していることがよく知られている。Fig.26 (a) に市販のSCM440材における [001] 晶帯軸に合わせて撮影したTEM明視野像を示す。500nm × 500nm 領域 (赤い枠) 内を、プリセッション角 0.5° 2nm 間隔でTEM/ASTAR法による測定を行った。Fig.26 (b) の相マップからは、ナノサイズのセメンタイト析出物が認められた。Fig.26 (c) の結晶方位マップと (d) の逆極点図では、(001) 面方位のフェライトFeに対し、セメンタイト

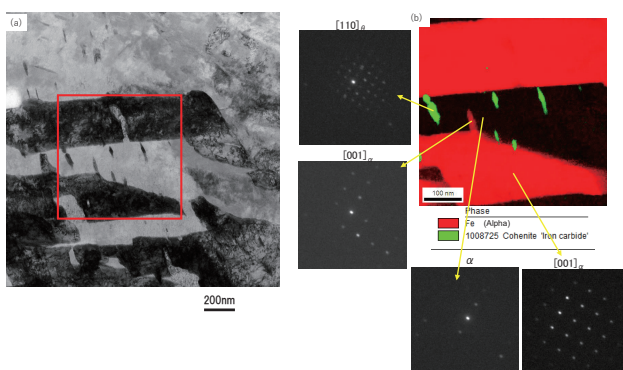


Fig.26 SCM440相当鋼のTEM/ASTAR測定結果
 (a)TEM明視野像 (b)相マップ
 緑色の析出物は $[110]_c$ の電子回折パターンを示し、セメンタイトであることが認められる。赤色析出物のようなスポットで得られた電子回折パターンは母材組織と同様の $[001]_{\alpha-Fe}$ であり、フェライト構造を持つ析出物であると考えられる。

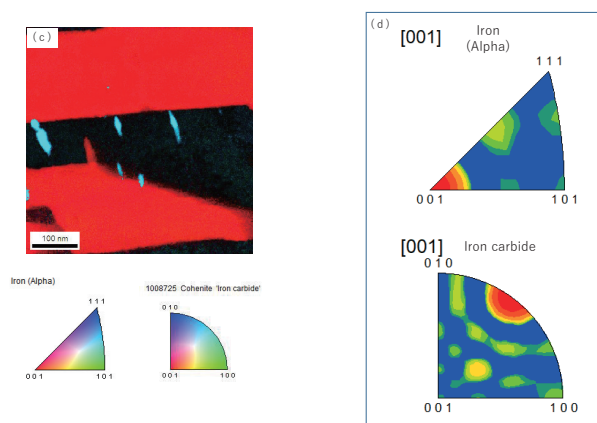


Fig.26 SCM440相当鋼のTEM/ASTAR測定結果
 (c)結晶方位マップ
 (d)フェライトとセメンタイトの逆極点図

トが (010) から (100) 面方位にかけて集積している様子を呈した。

以上のようなTEM/ASTAR法による各測定事例では、サブミクロン程度の局所領域であるが、EBSD分析法と同様に結晶方位マップと相マップなどの解析を行うことができた。10nm以下の空間分解能を有することで、ナノスケール組織や高転位密度加工材組織において、TEMを用いた結晶方位マップの取得など従来のTEM観察では不可能であったナノ組織の情報が得られるようになった。近年、バニシング加工法のように表面に大きな歪みを導入することで、表層に100nmを切る微細な結晶粒を形成させることで材料の機能性を高める材料の開発が進んでおり、今後ナノスケールレベルの組織の結晶方位解析のニーズは高まっていくと考えられる。TEM/ASTAR法は、金属、電子部品および半導体デバイスなど主に無機材料組織をナノレベルで観察する手法として、これまでにない情報を提供できると考えている。

5. マイクロフォーカスX線CT

5.1 原理と特徴

X線CTとは、X線コンピュータ断層撮影 (X-ray Computed Tomography) の略称で、医療分野や工業分野で用いられる断層撮影技術である。特徴として、内部構造を非破壊的に観察できる検査法であり、内部の材質や構造、密度分布、形状などを3次元的に可視化できる。

医療用X線CTは数百μmから1mm程度の欠陥を対象としており、工業分野でのX線CTに分類されるマイクロフォーカスX線CTは、数十μm程度の欠陥を対象としている。マイクロフォーカスX線CTは、製品内部に存在する欠陥や部品の不良箇所、複雑な形状の試験片、微細構造の

観察などに利用されている。装置構成図をFig.27に示す。焦点サイズ4 μmのX線源から円錐状に放出された白色X線を試料に照射し、検出器で2次元の透過像を取得する。さらに、測定試料を360°回転しながら各回転角にて透過像を撮影し、数学的に再構成してX線CT像は得られる。当社装置(最大加速電圧300kV)のX線透過厚みは、鉄で約30mm、Alで約150mmである。検出できる欠陥の最小サイズは、試験体のサイズにも依存するが最小約40μmとなる。

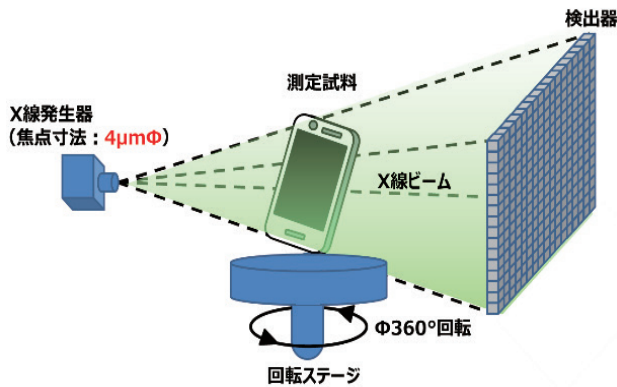


Fig.27 X-CTの装置構成図

焦点サイズΦ4 μmのX線源から円錐状に放出された白色X線を試料に照射し、検出器で2次元の透過像を取得する。取得後の透過像を数学的に再構成してX線CT像は得られる。

5.2 応用事例

鉄筋コンクリート構造物の空隙やひび割れは、外観からはその内部構造を確認できない。長期間にわたって放置されると、空隙から水分や酸素が浸入して鉄筋が腐食したり、ひび割れから浸透した水分によって拡大したりすることがある。従って、鉄筋コンクリート中のひび割れを調査することは、構造物の品質を保持するため重要である。

Fig.28は鉄筋コンクリートを模擬した試験体の空隙を抽出した一例である。加速電圧は260kVである。Fig.28(a)に試料外観写真を示す。Fig.28(b)に示すX線CTの撮影像はグレースケールでの画像となる。白色であるほど、密度が高いことを示している。白色のコントラストは鉄、灰色のコントラストはコンクリート、黒色のコントラストは空隙を示している。空隙の位置や大きさは3次元構造解析を用いて定量的な解析が可能である。Fig.28(c)の3D像では抽出された空隙を示している。空隙の内、青色で示されている領域が小さい空隙(250mm³未満)であり、赤色で示されている領域が大きい空隙(2960mm³)となっている。それぞれの領域をFig.28(c)とFig.28(d)に示す。画像解析では空隙やひび割れの進展具合など、2次元画像では区別が付きにくい形状の欠陥を可視化することが可能である。

溶接材に発生するブローホールは、金属同士の溶接工程

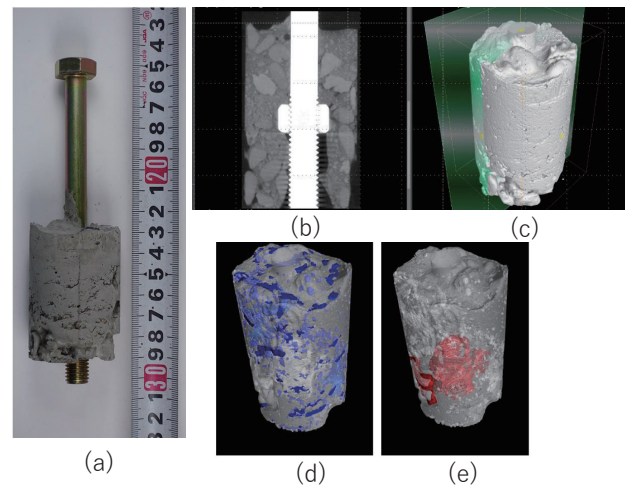


Fig.28 鉄筋コンクリート中に存在する空隙の抽出例
(a)試料外観写真、(b)X線CTの撮影像、(c)3D像、(d)小さい空隙(250mm³未満)を示した3D像、(e)大きい空隙(2960mm³)を示した3D像

において発生したガスや気泡によって形成される空隙である。溶接部にブローホールが存在していると、溶接部の強度を低下させるだけでなく、腐食の激しい高温・高圧の環境下に曝された場合に、破断やガス漏れの原因となる。ブローホールの調査はX線透過検査でも行われているが、X線CTを用いることで、欠陥の3次元的位置、個数、体積をより詳細に求められる。また、画像解析で抽出した欠陥はリストとして表示させることもできる。Fig.29(a)はAl板を重ね合わせた溶接材のブローホールの解析例である。加速電圧は200kVである。Fig.29(b)の白い矢印で示した箇所がブローホールであり、Fig.29(c)では抽出されたブローホールの体積に応じて色分けした3D像である。3D像内の赤い箇所は、直線形状を有していることから、ブローホールではなく接合不良の空隙と推定できる。抽出さ

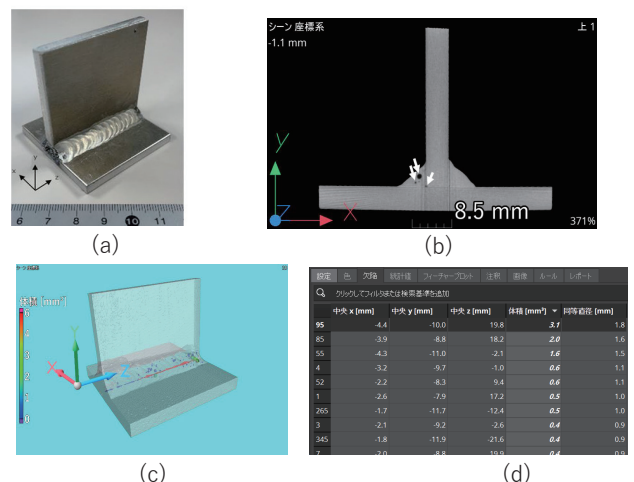


Fig.29 Al溶接材に存在するブローホールの抽出例
(a)試料外観写真、(b)X線CT像、(c)抽出結果を示した3D像、(d)抽出されたブローホールや接合不良のリスト(個数、体積、球相当直径などの情報)

れたブローホールや接合不良の情報は、図C (d) に示した様に位置、個数、体積、球相当直径などで取得可能である。これらの情報は、X線透過検査で得られる情報よりも精度が高いことから、ブローホールガス分析での詳細な解析が可能になる。

溶接時に発生する欠陥には、ブローホールの他にも異物が存在する。異物は溶接プロセス中に熔融金属や不純物が内部に混入することで形成される。このような欠陥が存在すると、ひび割れや空隙を形成させ、製品の強度や耐食性を低下させる。Fig.30はFig.29と同じ試験体であるAl板を重ね合わせた溶接材の異物の解析例である。加速電圧はFig.29と同様200kVである。Fig.30 (b) 中の矢印で示された欠陥は、母材であるAlよりも明るいコントラストとして観察されていることから、Alよりも密度が高い物質であると推定される。X線CTでは材料中に含まれる組成の密度差を可視化することができ、相対的な値として異物を検出することができる。Fig.30 (c) に示した3D像内では異物の抽出結果を示している。緑色と青色の箇所は、溶接部の端部にそれぞれ密集していることから、溶接の開始時と終了時に異物が多く混入したことが推定できる。また異物の元素分析など、より詳細な解析を行うには溶接部内の欠陥を切断加工や研磨などで表面に露出させる必要がある。異物の大きさが数100 μ m以上の大きさであれば、画像解析で得られた異物の位置、個数、体積の情報を基準に追いつくことができる。

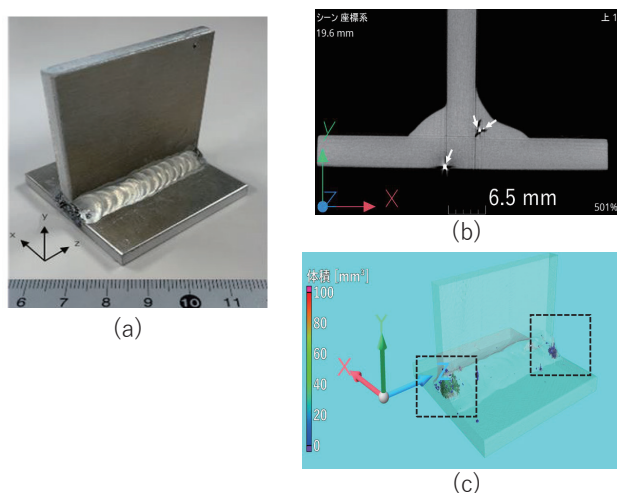


Fig.30 Al溶接材に存在する異物の抽出例
(a)Fig.29と同じ試験体の外観写真、(b)X線CTの撮影像、矢印で示された欠陥が異物と推定される、(c)異物の抽出結果を示した3D像
緑色と青色の箇所(点線枠内)は、溶接部の端部にそれぞれ密集していることから、溶接の開始時と終了時に異物が多く混入したと推定される。

6.おわりに

本稿では、トライボロジー評価、表面界面分析、微小領域の結晶構造解析、X線CTによる非破壊での内部構造計測の応用事例を紹介し、評価・分析技術が材料の選択、改良とそれを実現する特殊鋼開発の両方に必要な役割を担っていることを述べた。ここで取り上げた事例は、それぞれの装置を使いこなす技術があつてこそ可能になったものである。近年、特に重要視されている工程省略など材料開発からの多用なニーズにこたえるには、装置の標準的な利用だけでなく、評価分析法の応用技術の開発も進めていく必要がある。分析技術者と材料・プロセスの研究開発者、製造現場の技術者がしっかりと連携し課題に取り組むことが、材料開発の推進力となるであろう。

参考文献

- 久保田直義、田中肇、古元智裕、小池和徳、林俊一：山陽特殊鋼技報 28 (2021) 13
- 長谷垂蘭：第2回トライボロジー応用講座(実験・計測編)講義資料、(2020)、62.
- 佐々木信也：ふえらむ、22 (2017) 1、17.
- 安藤克己：機械設計、66 (2022) 6、79.
- 狩野陽平：多機能型摩擦摩耗試験機MFT-5000と評価事例のご紹介配布資料、(2020)、13.
- 吉田一郎、榊原僚、永井奨：トライボロジスト、67 (2022) 11、737-744.
- 佐々木信也：数値解析と表面分析によるトライボロジーの解明と制御、(テクノシステム)、(2018)、963.
- L. A. Harris : J. Vac. Sci. Technol., 11 (1974) 1、23.
- L. E. Device, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach and R. Weber : Handbook of Auger Electron Spectroscopy (1976) Perkin Elmer Co.
- 日本表面科学会編：表面分析技術選書 オージェ電子分光法、(2001) 2.
- D. Briggs and M. P. Seah : " Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy" (John Wiley & Sons, 1983) .
- 三村宏：鉄と鋼、57 (1971) 14、105.
- 鈴木清一：まてりあ、61 (2022)、27.
- 平岡和彦：Sanyo Technical Report Vol.15 (2008) No.1、43.
- 平岡和彦、長尾実佐樹、榎野晴繁、山本厚之：トライボロジスト、51 (2006)、744.