

(解説)



素材開発を支える原子スケールの物理分析解析技術

田内裕基*¹・日野 綾*¹(博士(工学))・村田祐也*¹(博士(工学))・森田晋也*¹

Atomic-scale Physical Analysis for Material Development

Yuki TAUCHI・Dr. Aya HINO・Dr. Yuya MURATA・Shinya MORITA

要旨

安全・安心な社会の実現およびグリーン社会に向けた金属素材開発において、高強度化や高耐食化を図るには金属組織のコントロールが重要であり、そのコントロールの対象は原子サイズオーダーへと微細化している。組織を観察することは特性発現に向けたキーであり、原子レベルで観る・測ることが求められる。これらを可能にする当社の物理分析解析技術の取り組みとして、放射光X線や3次元アトムプローブの活用、軟X線発光分光、走査型透過電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型X線分光解析の適用を進めてきた。また第一原理計算を用いた組織予測にも取り組んでいる。CNに向けて大きな変化を迎える中、物理分析解析技術で次代の素材開発を支えていく。

Abstract

In the pursuit of realizing a safe and secure society and advancing toward a green society through the development of metallic materials, it is essential to achieve higher strength and corrosion resistance by controlling the microstructure. This control has been miniaturized to the atomic scale. Observing microstructure is key to expressing desired properties, and observing and measuring at the atomic level is required. As part of Kobe Steel's efforts to enable these capabilities, the company has been utilizing techniques such as synchrotron radiation X-ray, three-dimensional atom probes, soft X-ray emission spectroscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy using scanning transmission electron microscopes. Furthermore, Kobe Steel is also engaged in microstructure prediction using first-principle calculations. Amidst the significant changes toward achieving carbon neutrality enabled by these technologies, Kobe Steel will strive to support the development of next-generation materials through its physical analysis techniques.

検索用キーワード

物理分析, 微細組織, 3DAP, 放射光, SXES, 第一原理計算, 炭素

まえがき = 当社は、マテリアリティ「グリーン社会への貢献」「安全・安心なまちづくり・ものづくりへの貢献」のもと、輸送機器、土木・建築、社会・産業インフラ、高機能材料などの分野において、鉄鋼やアルミニウムなどの金属材料をはじめとする多種多様な素材を開発し提供している。とくに、自動車をはじめとする輸送機器の軽量化、橋梁（きょうりょう）などの構造物の長寿命化といった社会課題解決のための素材特性改善要求は大きく、当社は金属構造材料を提供する素材メーカーとして、これらの要求を満足する新規素材開発、製造プロセス開発に力を入れてきた。輸送機器の軽量化、構造物の長寿命化を達成するために素材に求められるのは、『高強度』、『高耐食性』といった代表特性とそれに付随して生じるさまざまなほかの特性の向上である。これらの要求に対し、金属組織制御技術、金属表面制御技術、金属プロセス加工技術などのコア技術を高度化し適用するとともに、当社が提供する素材の多様性を生かしたマルチマテリアル化ソリューションを提案し応えている。

素材開発・プロセス開発において、『高強度』、『高耐食性』といった要求特性を発現させるためには、特性発現のメカニズムを解明し開発の指針を与えることが重要となる。また、新規素材の提案の際にも、その特性発現

メカニズムとあわせて提案することがお客様に安心して使っていただくための不可欠な要件となってきている。

これらのメカニズム解明のために重要かつ不可欠であるのが物理分析解析技術である。図1に、物理分析解析技術がどのように当社の製品を支えているのか、ひいては当社のマテリアリティにどうつながっているのかを示す。物理分析解析技術とは、物理分析手法を用いた測定に加え、その測定データを評価・解釈し、メカニズム

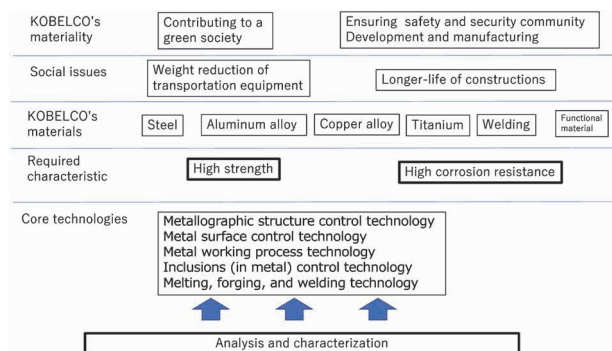


図1 素材開発・プロセス開発のためのコア技術群を支える物理分析解析技術

Fig.1 Physical analysis which support KOBELCO's core technology for research and development of materials and the process

*1 技術開発本部 応用物理研究所

解明・モデル化する一連の技術を指しており、素材開発を共通的に下支えする技術である。『高強度』、『高耐食性』の要求レベルが増すにつれ、必要となる物理分析解析技術も常に改善が求められ、技術を磨いている。まさに、素材・プロセス開発のためのコア技術と物理分析解析技術開発は、社会課題解決に向けた両輪である。

本稿では、当社で開発・活用している物理分析解析技術の概要について述べた後、素材開発で活用した、あるいは素材開発のための基盤技術として開発した、物理分析解析技術のトピックスを紹介する。

1. KOBELCOの物理分析解析技術

図2は、横軸に構成要素の役割・位置づけを、縦軸に制御領域のサイズをとり、材料開発における当社の物理分析解析技術を示したものである。「観る・測る」ための技術が物理分析解析技術であり、電子線・イオンなどの荷電粒子やX線などの放射線をプローブとして被測定材料（試料）に照射し、反射あるいは二次的に発生した波や粒子のエネルギーなどを測定することで試料の状態を評価する技術である。物理分析によって得られた結果を評価するためにデータ解析が行われ、近年では機械学習などが活用されている。さらに、データ解析から得られた現象や仮説について原子レベルで検証するのに計算科学が用いられる。

物理分析技術には、プローブの種類や検出する荷電粒子や電磁波などの種類、エネルギー範囲の組み合わせで種々の手法があり、材料組織・組成や表面形態、化学状態などを通じて特性劣化や特性発現のメカニズム解明に資するさまざまな情報が得られる。走査電子顕微鏡（SEM: Scanning Electron Microscope）のような表面形状をサブミクロンスケールで観察するもの、X線光電子分光法（XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy）のような試料表面の化学結合状態を評価するものなどが代表例である。

鉄鋼やアルミニウム合金材料の『高強度化』においてはその変形、破壊の観点から組織制御技術が重要となるが、制御する対象組織は母材組織から粒界や原子構造へと微細化の一途をたどっており、また、それに伴い添加量や偏析量といった制御すべき量が極微量化している。これに対応して物理分析技術の開発を行っているが、当社ではとくに、微細組織解析のための物理分析技術として、放射光を用いた分析や3次元アトムプローブ（3DAP: Three-dimensional atom probe）に着目し、いち早く導入・開発を進めてきた。さらに、微小領域の炭素分布評価のためのSEM-SXES（Soft X-ray Emission Spectroscopy）や、微量元素定量化のためのSTEM-EDS（Scanning Transmission Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy）などの開発も併せて進めてきた。

放射光とは、加速した電子を磁場によって方向を変える際に発生する光であり、兵庫県のSPring-8の放射光は世界最高レベルのエネルギーと輝度（実験室レベルのX線の10億倍）を誇っている。この放射光により、通

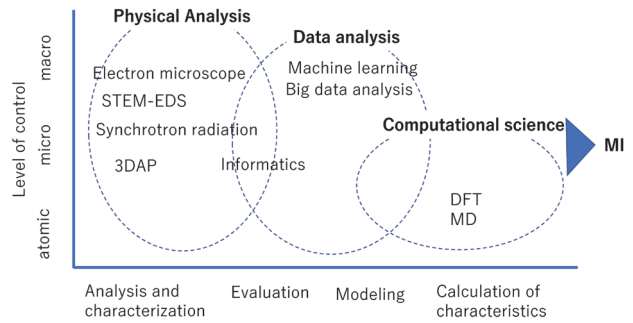


図2 物理分析解析技術の構成要素
Fig.2 Elements of physical analysis

常では得ることのできない試料内部の情報や、微量含有元素の情報を格段に高い分解能で短時間に得ることができる。当社は1998年からSPring-8産業用専用ビームライン建設利用共同体に参画してビームラインを保有しており¹⁾、多様な素材・プロセス開発に活用してきた。

例えば、高張力鋼板などの鋼材の『高強度化』においては、とくに水素脆化（ぜいか）による遅れ破壊割れが問題となるが、遅れ破壊感受性を評価するためには水素のトラップサイトとなる遷移金属炭化物を評価することが重要である。炭化物はナノメートル（nm）サイズの析出物であることもあり、鋼材中でどのような形態で分散しているかを評価する必要がある。当社のマルテンサイト鋼においては、微量な炭化物に着目し、放射光X線回折により遅れ破壊感受性を低減するC量とプロセス条件の検討に反映している²⁾。またTRIP（Transformation Induced Plasticity）鋼においても熱処理温度の違いによるオーステナイト中の固溶C量について放射光X線回折を用いて分析し、特性発現にむけた組織制御指針の策定に活用している³⁾。

3DAPは、材料内部の原子配置を3次元的にイメージングできる微細領域分析装置である。3DAPはnmオーダーの高い空間分解能と優れた質量分解能を併せ持っており、材料内部のクラスタ（添加元素原子のnmレベル集合体）や析出物などの検出・分析に威力を発揮する⁴⁾。例えば、自動車パネル用6000系アルミニウム合金について、ベークハード性に影響するMg-Siクラスタの数密度や組成を定量的に示すことを可能にし、適したクラスタが形成される熱処理条件の決定に活用している⁵⁾。

このような3DAPを用いた評価ではとくに、物理分析技術で観て、測ったデータをメカニズム解明につなげる、「評価・解釈」するためのデータ解析技術が大きな役割を果たしている。3DAPの測定において測定結果として得られる原子配置や元素情報の不確実性は避けられない。これを結晶学的情報にもとづいて補正し⁶⁾、さらにクラスタの数密度や組成を添加元素の原子間距離から統計的に解析する技術を開発することにより、測定された原子配置の信頼性を担保している。

また、昨今発展してきた機械学習や大量データ処理技術と物理分析とを融合した開発も進めている。例えば、鉄鋼材料はさびの進行を制御することが『高耐食化』に重要となるが、さびには種々の形態が存在し、分析や定

量化が難しかった。そこで、放射光X線による構造解析データをもとに機械学習を活用し、さびの状態を判別し、さび分布を可視化した。この結果がさびの形成機構の解明に役立っている。これについては本号「高機能な表面の創製により安全・安心な社会に貢献する金属表面制御技術」p.34～35を参考にされたい。

近年は計算機パワーを含む計算科学技術の発展も著しい。第一原理計算や分子動力学計算を用いて原子構造や物性予測ができるようになってきている。物理分析とデータ解析により「評価・解釈」された結果と、計算により推定される結果とを総合して現象理解やメカニズム理解を行うケースが増えており、計算科学技術も素材開発における開発指針を得るための必須のツールとなりつつある。

以上のように、当社の物理分析解析技術は、『高強度』、『高耐食性』といった目標特性達成に向けた素材・プロセス開発と二人三脚で進展してきた。また、物理分析技術に機械学習などのデータ解析技術、原子レベルの現象把握をサポートする計算科学技術との融合が昨今の流れであり、当社でも取り組みを始めている。

2. 原子スケール物理分析解析技術の活用事例

本章では、物理分析解析技術の活用事例として、TRIP鋼の『高強度化』開発で活用するSEM - SXESによる微小領域炭素分布評価技術、および、『高強度化』メカニズム解明の共通基盤として、STEM - EDSおよび計算科学による粒界偏析解析技術について紹介する。

2.1 軟X線発光分光 (SXES) による TRIP 鋼中の微小領域炭素量評価

自動車の軽量化のためには、高強度と高加工性を両立する鋼板が求められている。この特性向上には変態誘起塑性 (TRIP) 効果が有効であることが知られている。村上らは残留オーステナイト (残留 γ) 粒中の固溶炭素濃度を制御し、結晶粒ごとに不均一な固溶炭素濃度を持つ残留 γ 粒を分散させることにより、強度-伸びバランスを向上できることを報告している⁷⁾が、残留 γ 粒の炭素濃度の不均一性評価は従来手法では空間分解能、濃度分解能とも不足しており、新たな分析手法が求められていた。微細な残留 γ 粒中の炭素濃度分析のために、空間分解能 200 nm 以下での炭素分析を可能とする SXES 分析を開発した⁸⁾。

電子線の照射により内殻電子が励起された際、外殻電子の遷移に伴い発生する特性X線のうち、低エネルギーのX線を分析する手法がSXESであり、軽元素の分析や原子の結合状態評価が可能である^{9),10)}。SXES分析にはSEM (JEOL製JSM-7100F) にSXES検出器 (JEOL製SS-94000) を搭載した装置を用いた。鋼材中の炭素分析においては測定時に生じる試料表面の炭素含有汚染を取り除くことが重要となる¹¹⁾が、このためにGCIB (Gas Cluster Ion Beam) を照射し汚染の影響を低減しながらSXES測定を行った。

SXESを用いて炭素含有量が0.4 mass%の1.5 GPa級TRIP鋼の組織中残留 γ 粒の粒ごとの固溶炭素量を評価

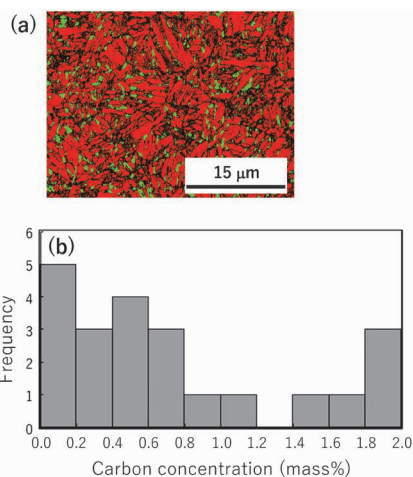


図3 残留 γ 中のC量分析結果

(a) EBSDによるフェイズマップ
(赤：体心立方格子，緑：面心立方格子)

(b) SXESにより分析した残留 γ 中炭素の頻度分布

Fig.3 Analysis of C concentration in retained γ phase

(a) Phase map image by EBSD

(red: body-centered cubic, green: face-centered cubic)

(b) histogram of C concentration in retained γ phase measured by SXES

した。EBSD (Electron Back Scattered Diffraction) によりフェライト (α) 粒と残留 γ 粒をあらかじめ判別した上で、残留 γ の固溶炭素量を測定した。EBSDマップを図3 (a) に、残留 γ 粒の固溶炭素量の頻度分布を図3 (b) に示す。1.2 mass%の炭素を境にそれ以下とそれ以上の粒に分かれて存在していることが検出できた。

SXES分析は鋼材の特性を左右する炭素量の状態をミクロに判別できる有効な手段であり、SEMレベルの空間分解能である200 nm以下と0.1 mass%の濃度分解能を達成したことで、組織の強度への影響をより詳細に検討することが可能となった。SXES分析では炭素以外の軽元素、金属元素の分析も可能であり、析出物や腐食形態の観察にも応用が可能である。本技術を通じ、より安全・安心な材料、環境負荷の小さい材料の開発に貢献していく。

2.2 粒界偏析による脆化抑制に向けた分析解析、計算科学の取り組み

鉄鋼材料において結晶粒界は脆性 (ぜいせい) 破壊を起こしやすく、とくにPやSなどの不純物元素が粒界に偏析すると脆化しやすくなることがよく知られている^{12),13)}。粒界脆化の抑制にはこれらの不純物をできるだけ低減するほか、不純物元素の粒界偏析に対するほかの鋼中添加元素の影響も考慮する必要がある。例えばMnはPと親和性が高く共偏析を促進することが知られており、合金元素の種類や量がPの粒界偏析に影響する。そのため、偏析の度合いを分析したり予測したりすることは、脆化を抑制した材料開発にとって本質的なものである。分析については、粒界の体積は材料全体に対して小さいため、微小領域の微量元素を評価することが必要で、非常に高い分解能が求められる。また予測については、PやSなどの添加元素は鋼中で炭化物や合金化合物を形成するため、実際の実験結果から原子間相互作用が粒界偏析におよぼす影響を定量的に評価することが難し

い。ここでは粒界偏析起因の脆化抑制に向け、STEM-EDSによる微量の粒界偏析評価技術と、第一原理計算を用いた添加元素の粒界偏析に与える影響や粒界強度への影響について、第一原理計算を適用した例を報告する。

2.2.1 鋼材におけるSTEM-EDSによる粒界P偏析量評価

微量の粒界偏析量を評価する手段としてはAES (Auger electron spectroscopy), 3DAP, STEM-EDSが挙げられる。AESは、比較的短時間で多数の粒界を測定できる利点があるいっぽうで、粒界割れが起きた破面を表面から測定することになるため、粒界割れ割合が小さく粒界粒内割れが混在し両者の判別が難しい材料の場合に、複数の測定箇所粒内割れ破面も含まれてしまい、粒界割れ割合に依存して粒界偏析量が過小評価される問題が指摘されている¹⁴⁾。3DAP, STEM-EDSは、AESのような問題はないが、それぞれ計数する信号の統計誤差、および、測定方法に起因する誤差がある。たとえばSTEM-EDSでは、試料への電子照射によって各原子から生じる特性X線の強度で濃度を測るが、特性X線は試料内で吸収されるため試料厚みに依存し誤差となる。またX線の吸収係数は元素ごとに異なり、これも誤差の要因である。これらの誤差を抑制するため、物質・材料研究機構と共同で大立体角EDS検出器および因子法の適用による高精度化に取り組んでいる。

吸収誤差を補正するには試料厚さを知る必要がある。従来、試料厚さの測定はEELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) などの方法で、別途測定する必要があったが、当社ではEDS測定だけで試料厚さを測定することを目的に、提案された因子法¹⁵⁾ という方法を利用している。この方法では測定したい元素を含み、かつ組成と密度と厚さが既知の標準試料を準備して、事前にEDS測定することにより、測定したい元素の量と電子照射量あたりX線量の換算係数因子を得る^{16), 17)}。各元素の因子を準備しておけば、試料の測定点ごとの厚さを計算することができるので、試料厚さに依存する吸収誤差を補正することができる。図4にFe-1.44 wt%Mn-0.01 wt%P-2.23 wt%Crについて、溶体化後熱処理を加えた試料の粒界周囲のPマッピング結果を示す。

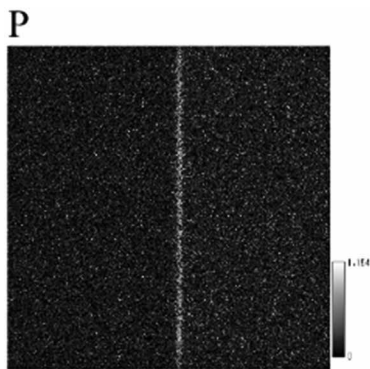


図4 粒界周囲のP組成マップ (測定領域100 nm × 100 nm)

Fig.4 Mapping image of P concentration around grain boundary (measured area: 100 nm × 100 nm)

約2 nm程度の幅にわたりPの偏析が確認できていることがわかる。図5に因子による吸収誤差補正のある場合と無い場合の、粒界に対し垂直な方向のP組成ラインプロファイルを示す。試料厚みによりこの場合、小さく見積られるP量がより正確に評価できることがわかる。P組成プロファイルから、粒界単位面積あたりの粒界偏析量 Γ (atom/nm²) が得られる。今回の典型的な測定結果と、他研究機関の先行研究にて報告された結果の粒界偏析量 Γ の統計誤差を比較するため、測定結果を表1に並べた。今回の測定では、大立体角EDS検出器を用いたことにより粒界偏析量 Γ の統計誤差0.1 atom/nm² が得られており、他研究機関の報告に対して1/3程度に抑制されたことがわかる。

このように、大立体角をもつEDS検出器および因子による補正で従来報告されている手法^{18), 19)} と比較し高精度な評価を可能にし、脆化やその抑制メカニズムの解明に貢献している。

2.2.2 Fe粒界におけるPと遷移金属元素の共偏析に関する第一原理計算

近年、計算機性能の向上や第一原理計算手法の開発が進み机上のコンピュータでも高精度な計算が可能となり、材料開発において大きな役割を果たすようになってきている。第一原理計算によって原子間の相互作用を解析すると、鉄鋼材料をはじめ金属材料における粒界共偏析に関するメカニズムの解明につながる。例えば粒界にある元素が偏析した際に別の元素の偏析を助長する方向なのか、抑制する方向なのか、また結合の強さがどう変化するのかを予測することが可能であり、より良い材料の開発指針となり得る。当社では、鉄鋼材料の強化などの目的で広く使われる遷移金属元素がPの粒界偏析に与える影響や粒界強度への影響について、第一原理計算を用い

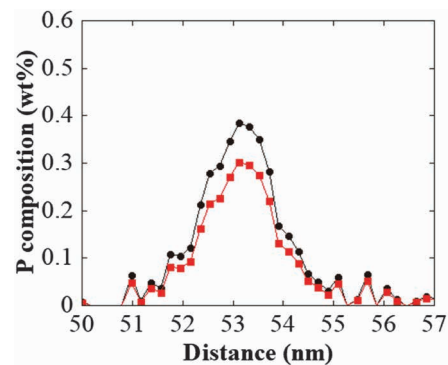


図5 吸収誤差の補正がある場合(黒)とない場合(赤)の粒界に垂直な方向にとったP組成のプロファイル

Fig.5 P concentration profile across grain boundary (black: absorption-corrected, red: absorption uncorrected)

表1 今回の測定と他研究機関の先行研究にて報告された粒界偏析量 Γ 測定結果の比較

Table 1 Comparison of Grain boundary segregation Γ reported in this study and previous study on other research institutions

Reference	Method	Bulk material	Segregated element	Γ (atom/nm ²)
This study	STEM-EDS	Fe	P	0.7 ± 0.1 (3 σ)
[18]	STEM-EDS	boron carbide	Si	0.7 ± 0.3 (3 σ)
[19]	3DAP	Fe	P	0.6 ± 0.3 (1 σ)

て評価してきており²⁰⁾、計算手法および結果の例について紹介する。

図6に第一原理計算に用いた粒界モデルを示す。計算にはbcc-FeΣ3(111)粒界モデル(原子数76)を用いた。中心部に粒界面を設定している。本モデルにて計算した粒界エネルギーは1.23 J/m²であった。粒界偏析サイトは図の0~3とし、ここにPとX原子としてCr, Mn, MoをそれぞれPと同時に配置し、粒界におけるP-X相互作用エネルギーや共偏析エネルギーを原子配置ごとに調べた。

これらの結果から、Pをサイト0および2に配置した際のP-X原子間相互作用エネルギーと原子間距離の関係を示したものを図7に示す。原子間距離が短い2.2 Å付近では斥力が強く、Mnでは2.6 Å, Cr, Moは2.8 Å付近で相互作用エネルギーがゼロになることが分かる。このように相互作用エネルギーがP-X原子間距離に依存すること、また添加元素で原子間距離への依存性にはあまり差がないこと、およびMnに比べCr, Moは斥力相互作用が強く、Pの偏析を妨げる方向であることが示唆される。実材料では添加元素の粒界偏析による粒界強化や炭化物、析出物形成による固溶量への影響などがあるものの、これらの計算結果と粒界の物理分析結果の比較から計算の妥当性や脆化抑制にむけて考慮すべき物理現象が明らかになると考えている。

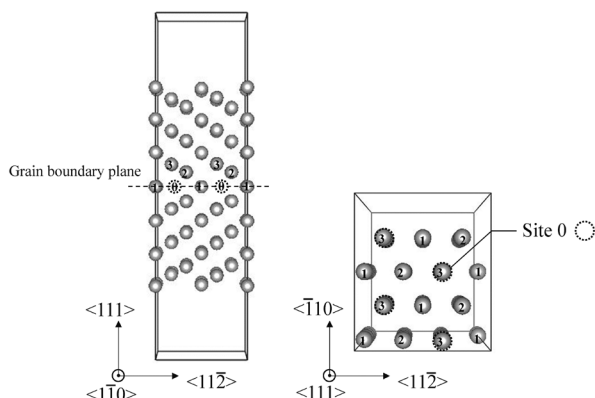


図6 第一原理計算に用いたbcc-FeΣ3(111)粒界モデル
Fig.6 bcc-FeΣ3(111) grain boundary model for density functional theory calculation

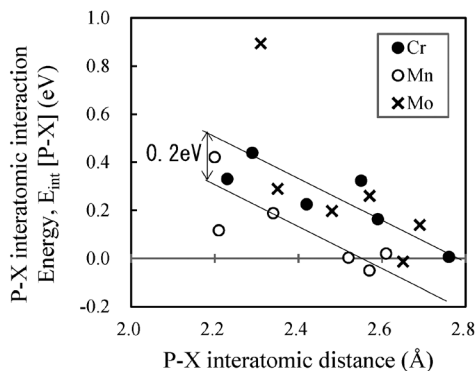


図7 粒界におけるP-X原子間相互作用エネルギーと原子間距離との関係

Fig.7 Relationship between P-X interatomic interaction energy and interatomic distance at grain boundary

むすび=「安全・安心なまちづくり・ものづくりへの貢献」,「グリーン社会への貢献」という当社のマテリアリティに対応するための素材開発において、原子スケールの物理分析解析技術がなぜ必要とされるのか、どのように活用されているのかを事例を交えて紹介した。輸送機器の軽量化や構造物の長寿命化のために素材にはさらなる高強度化,高延性化,高耐食化が求められるが、そのために制御すべき素材の組織や構造は原子レベルに変化している。さらに、これに伴い分析対象や分析データも非常に大きくなってきており、AIを活用した分析結果の解析高度化・高速化や、MIへの取組み加速によるハイスループットデータベース構築(計測インフォマティクス)について当社でも進めているところである。加えて、世界的にCNに向けた動きが活発化しており、安全安心な社会の前提がCNとなりつつあり、素材に求められる性能も水素社会対応や新エネルギー対応, CNプロセスなど、大きな変化を迎えている。これらの要求の中において、素材の性能を左右する原子スケールの挙動を評価する物理分析解析技術はより重要なものになると確信している。

物理分析解析技術はより安全・安心な素材を開発する上で必須な技術である。見えないものを見るようにすることは進むべき方向を選択するための道標となるものであり、技術を磨くことでCNに向けた素材の在り方をこれからも探索していく。

STEM-EDSによる粒界P偏析量評価は物質・材料研究機構の原徹グループと共同で実施しました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 産業用専用ビームライン建設利用共同体, サンビームとは, <https://sunbeam.spring8.or.jp/>. (参照2023-08-30)
- K. Shibata et al. Materials Science Forum. 2021, Vol.1016, p.1331-1336.
- T. Murakami. Materials Science Forum. 2021, Vol.1016, p.984-989.
- 有賀康博ほか. R&D神戸製鋼技報. 2017, Vol.66, No.2, p.42-47.
- Y. Aruga et al. Materials Science and Engineering:A. 2015, Vol.631, p.86-96.
- A. C. Day et al. Microscopy and Microanalysis, 2019, Vol.25, p.288-300.
- 村上俊夫. R&D神戸製鋼技報. 2019, Vol.69, No.1, p.29-32.
- 日野 綾ほか. R&D神戸製鋼技報. 2021, Vol.71, No.1, p.53.
- 寺内正己ほか. 表面科学. 2015, Vol.36, No.4, p.184-188.
- 田中一英. 日本金属学会会報. 1976, Vol.15, No.12, p.753-761.
- M. Amman et al. Journal of Vacuum Science & Technology B. 1996, Vol.14, Issue1, p.54-62.
- 村上賀國ほか. 日本金属学会会報. 1981, Vol.20, No.9, p.784-793.
- 村上順一郎ほか. 鉄と鋼. 1987, Vol.73, No.1, p.191-198.
- A. Patridge et al. Surf. and Int. Anal. 18, 713 (1992).
- M. Watanabe et al. Journal of Microscopy, 2006, Vol.221, Issue 2, p.89-109.
- K. Yamada et al. e-Journal of Surface Science and Nanotechnology. 2020, 18, p.94-99.
- 山田敬子ほか. R&D神戸製鋼技報. 2021, Vol.71, No.1, p.58-63.
- C. J. Marvel et al. Ultramicroscopy. 2019, Vol.202, p.163-172.
- L. Zhang et al. Journal of Nuclear Material. 2019, Vol.523, p.434-443.
- 森田晋也. R&D神戸製鋼技報. 2021, Vol.71, No.1, p.3-7.