

鉄鋼材料の状態分析の将来

展望

黒澤 文夫*・佐伯 正夫*2

Future Aspects of State Analysis of Ferrous Materials

Fumio KUROSAWA and Masao SAEKI

1. はじめに

金属材料の代表的な超合金、ステンレス鋼、炭素鋼、チタン合金などはジャンボジェット機、深海調査船(しんかい 6500)、超高層ビルディング、橋梁(瀬戸大橋)、化学プラント、自動車や家庭用製品などに広く利用されている。最近、これらの金属材料の材質特性の改善や高品質化などにみられる研究開発には目を見張るものがある。その技術を支えている一つが分析・解析技術からなる材料の Characterization 技術であると考えられる。特にこの分野では、高感度化、高精度化、極微量化、迅速化、極微小域化、高分解能化などへの積極的な挑戦により、技術改革が進められ金属材料の開発課題に取り組んでいる。ここでは、鉄鋼材料の特性の改善や高品質化の目的によって製造されている、1)清浄鋼(自動車用鋼板)、2)高級鋼(ステンレス鋼、高合金鋼など)、3)高機能鋼(電磁鋼、クラッド鋼、高強度ワイヤー)などの状態分析法の現状と鉄鋼材料の Characterization を目指した“鉄鋼材料の状態分析法の将来”について述べる。

2. 鉄鋼の状態分析法について

鉄鋼の状態分析とは、一般的には析出相(炭化物、窒化物、硫化物、りん化合物、ほう化合物、金属間化合物など)や介在物(酸化物、硫化物など)についてマトリックスから化学的に分離を行い析出量、析出形態、分布、大きさ、組成などを解析する方法であり、以下にその現状について述べる。

2.1 状態分析に関連する元素の種類

鉄鋼製造時に微量元素を添加し特性の改善や高品質化を行うマイクロアロイングや、製造にともなって混入する介在物に関連し、状態分析に関係の深い元素を図1に示した。

それらの元素の中で、たとえば高強度鋼では Nb, Ti, V, Mo, Cr, Al, B, Mn などの各元素の単独あるいは複合添加効果や電磁鋼における MnS, AlN, Sb, Se などのインヒビターとしての効果などが解明されつつある。しかし、多くの場合について微量元素添加効果については材料中での挙動が極めて複雑なため十分な解析が

	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII	IB	IIIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIB	0		
1	1H															2He		
2	3Li	4Be									5B	6C	7N	8O	9F	10Ne		
3	11Na	12Mg									13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar		
4	19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr
5	37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53I	54Xe
6	55Cs	56Ba	57La	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os	77Ir	78Pt	79Au	80Hg	81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85At	86Rn
7	87Fr	88Ra	89Ac															

◎: 析出相、介在物として極めて重要な元素
○: 添加により効果が認められる元素
図1 鉄鋼中の状態分析に関連の深い元素の種類

平成元年9月7日受付 (Received Sep. 7, 1989) (依頼展望)

* 新日本製鉄(株)解析科学研究センター研究員 理博 (Materials Characterization Research Lab., Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*2 新日本製鉄(株)解析科学研究センター所長 (Materials Characterization Research Lab., Nippon Steel Corp.)

Key words: state analysis; precipitates; characterization; ferrous materials; potentiostatic electrolysis; non-aqueous electrolyte; local analysis; computer aided X-ray micro analyzer (CMA); SPEED method; AP-FIM.

行われていない。

しかし、R. W. K. HONEYCOMBE¹⁾ は添加元素の材料の性質に及ぼす可能性として以下のことを上げている。

(1) 微量元素がマトリックス中に固溶状態で均一に分布、(2) 微量元素と他の原子との固溶状態での相互作用、(3) 転位及び空孔への偏析、(4) 結晶粒界および表面への偏析、(5) 相界面への濃縮、(6) 主要な合金元素と別の相を形成。以上のように微量元素は材料中では極めて複雑な挙動をすることが考えられ、それらの挙動の解析ができる状態分析法の開発が必要となる。

2.2 状態分析の目的と解析手段

2.1 において状態分析の主目的を述べたが、ここでは析出相を中心とした目的および解析法について述べる。

鉄鋼中の析出相に関する解析には、析出相の、(1) 量と組成、(2) 結晶構造 (マトリックスとの整合性)、(3) 析出挙動 (析出領域と析出速度)、(4) 粒度と分布、(5) 析出形態 (析出場所と形態) が必要であり、これらを正確に求めることが析出相と材料の特性を定量的に評価し、材料の Characterization を行う基盤になる。表 1 に現在実施されている解析手段をまとめて示した。

表 1 状態分析の目的と解析手段

分析目的	解析手段
(1) 量と組成	化学分析法, X線回折法, X線マイクロアナリシス (EPMA) 法, 赤外線吸収法, 熱分析法
(2) 結晶構造	X線回折法, 電子線回折法, 中性子線回折法
(3) 析出挙動	化学分析法, 内部摩擦法, 熱分析法
(4) 粒度と分布	光学顕微鏡法, 電子顕微鏡法, 超音波ふるい分け法, コルターカウンター法, α -トラック法
(5) 析出形態	電子顕微鏡法 微小析出相の <i>in situ</i> 観察法 (SPEED 法 ^{*1} など)

*1 SPEED 法 3.2 参照

表 2 析出相の化学的抽出分離法

大分類	小分類	備 考
化学的溶解法	酸溶解法	塩酸, 硫酸, 硝酸, 王酸, 酢酸
	ハロゲン法 その他	よう素, 臭素, 塩素 銅溶液, 鉄溶液, 水銀溶液
電 解 法	定電流電解法	中性電解液, 酸性電解液
	定電位電解法	中性電解液, 酸性電解液, 非水溶媒電解液

表 3 代表的な非水溶媒系電解液などの組成と用途

電 解 液	電 解 液 組 成	材 料	用 途	
A グループ	1	10% アセチルアセトン-1% TMAC*-メチルアルコール	鉄鋼~超合金	析出相 ^{*2} -一般 二相ステンレス鋼中の σ 相 硫化物 析出相 ^{*2} チタンクラッド鋼など 析出相 ^{*2} 一般 ステンレス鋼中の δ -フェライト
	2	10% アセチルアセトン-1% HCl-メチルアルコール	鉄鋼	
	3	4% サリチル酸メチル-1% サリチル酸-1% TMAC-メチルアルコール	鉄鋼	
	4	10% サリチル酸メチル-2% TMAC-メチルアルコール	チタン合金~超合金	
	5	10% 無水マレイン酸-2% TMAC-メチルアルコール	鉄鋼~超合金	
	6	10% 無水マレイン酸-2% ZnCl ₂ -エチルアルコール	鉄鋼~超合金	
B グループ	7	1% 酒石酸-1% 硫酸アンモニウム-水溶液	鉄鋼~超合金	γ' 相, β 相 γ' 相, β 相
	8	3% 硝酸-2% 過塩素酸-メチルアルコール	鉄鋼~超合金	

*1 TMAC: 塩化テトラメチルアンモニウム ((CH₃)₄NCl)

*2 析出相: 炭化物, 窒化物, 硫化物, 酸化物, りん化合物, 金属間化合物 (σ 相, Laves 相, μ 相など)

2.3 化学的析出相の抽出分離分析法

鉄鋼中に添加された Nb, V, Ti, Al, B, Mo, Cu, Mn などの多くの元素は炭化物, 窒化物, 硫化物, 酸化物, りん化合物, ほう化物, 金属間化合物などの析出相として析出する。これらの析出相の化学的抽出分離法および抽出残さの分析法は以下のものである。

(1) 析出相の抽出分離法

析出相の抽出分離法については表 2 に示すように酸, ハロゲンなどによる化学的溶解法と電解法に分類される。しかし, 現在一般的に多用されている方法は電解法の中の非水溶媒系電解液による定電位電解法である。なお, ハロゲン (よう素, 臭素)-有機溶媒 (メチルアルコール, 酢酸メチルなど) 法が安定な酸化物, 窒化物の現場の迅速分析法²⁾³⁾ として実施されている。

(2) 非水溶媒系電解液定電位電解法

非水溶媒系電解液定電位電解法は鉄鋼中の微小で不安定な析出相を定量的に抽出分離することを目的として開発された方法であり, 現在, 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会推奨法であり, 米国, 欧州などでも実施されている。なお, 現在の電解液を開発するまでには図 2 の (a) に示したように R. TREJE ら, W. KOCH, P. KLINGER らの水溶液系電解液 (第一世代) に始まり, (b) のマトリックスと析出相の選択的溶解ができる非水溶媒系電解液 (第二世代) および (c) のチタンクラッド鋼のような異種マトリックスの均一溶解ができる非水溶媒系電解液が開発されている。なお, 代表的な非水溶媒系電解液の組成と用途を表 3 に示した。

図 3 は非水溶媒系電解液の代表である 10% アセチルアセトン-1% 塩化テトラメチルアンモニウム-メチルアルコール電解液 (以下 10% AA 系電解液と略記する) を用いた場合の炭素鋼とステンレス鋼の電位-電流密度曲線と各種炭化物の分解曲線⁴⁾ を同時に示した。図 3 から, 本電解液中で電解を行った場合, 多くの炭化物は +700 mV vs. SCE 以下の電位では分解されないことを示している。同様に窒化物について実施した結果を図 4 に示した。また, 代表的な炭化物, Fe₃C についての電解電位による定量値の変化を求めた結果を図 5 に示した。図 5 から, 鋼中の Fe₃C は -350 ~ +700 mV vs. SCE の電解電位で電解を行えば定量的に抽出分離できること

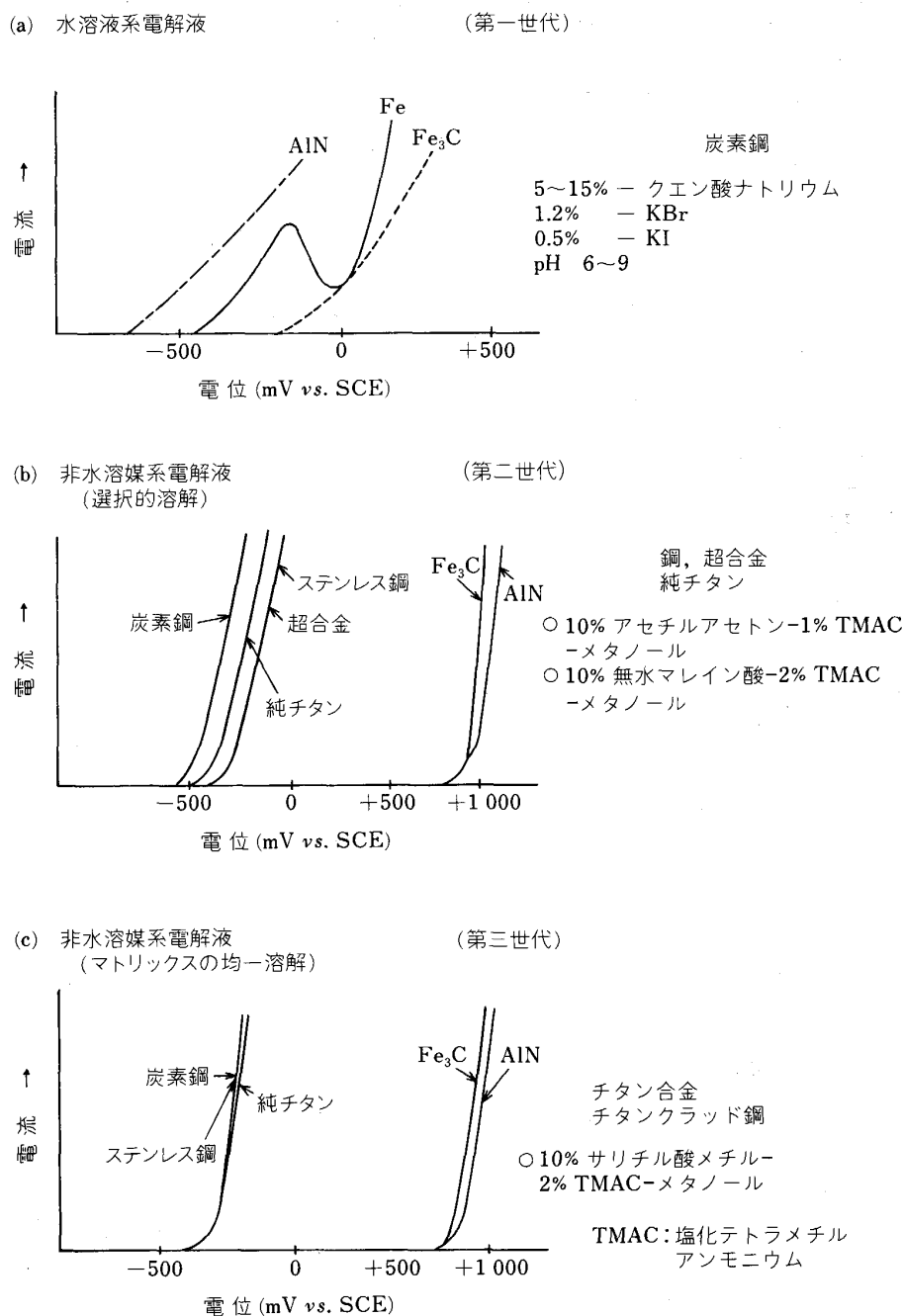


図 2 電解液の開発

を示している。なお、以上の目的に使用する定電位電解装置 (ポテンショスタットと電解槽) の一例を写真 1 に示した。

(3) 抽出分離残さの化学分析法

(1)の方法で抽出分離した炭化物、窒化物、硫化物、および酸化物などの抽出分離残さの分析方法および定量範囲についてまとめた例を表 4³⁾ に示した。表 4 に示したように炭化物、酸化物については、抽出分離残さ中の析出相形成金属元素を分析し、窒化物については、金属

元素から求める方法と窒化物を形成している窒素量から窒化物量を求める方法があるが、表 4 では窒素から求める方法を示した。硫化物についても同様に硫化物形成硫黄量から求めているが、金属元素から求める方法もある。

(4) ICP 分析法による析出相の分析例

(a) ICP 分析法⁵⁾

従来の抽出分離残さの金属元素の分析は、単純な析出相が多かったが、最近のように微量元素を複合添加することにより、析出相 (たとえば Z 相, β 相など) の組成

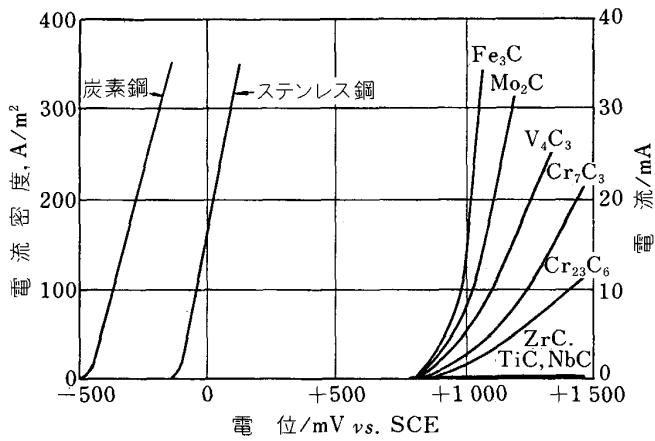


図3 10% AA系電解液中でのマトリックスの電位-電流密度曲線と各種炭化物の電位-電流曲線

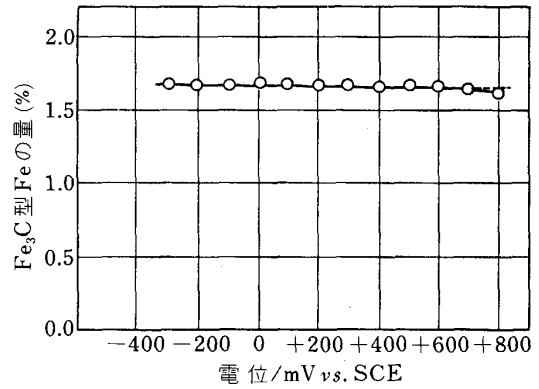


図5 Fe-0.12%CからのFe₃C抽出量に及ぼす電解電位の影響

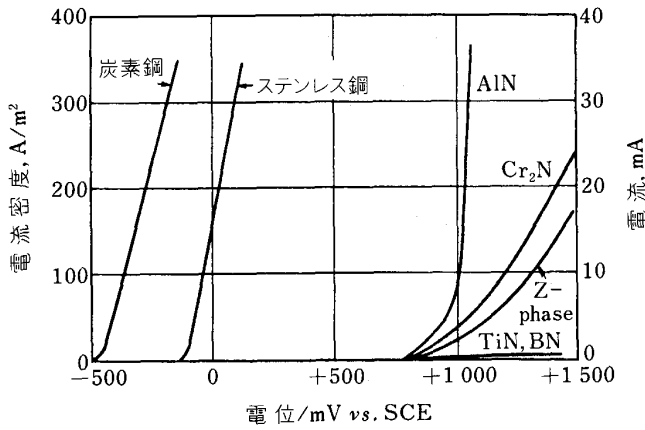


図4 10% AA系電解液中でのマトリックスの電位-電流密度曲線と各種窒化物の電位-電流曲線

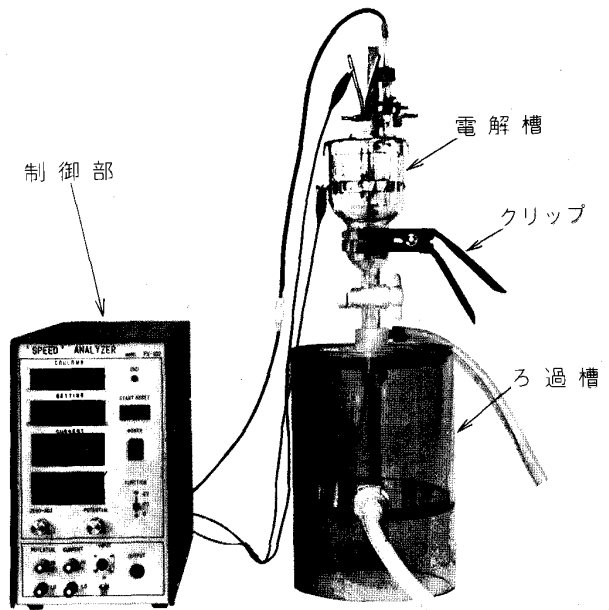
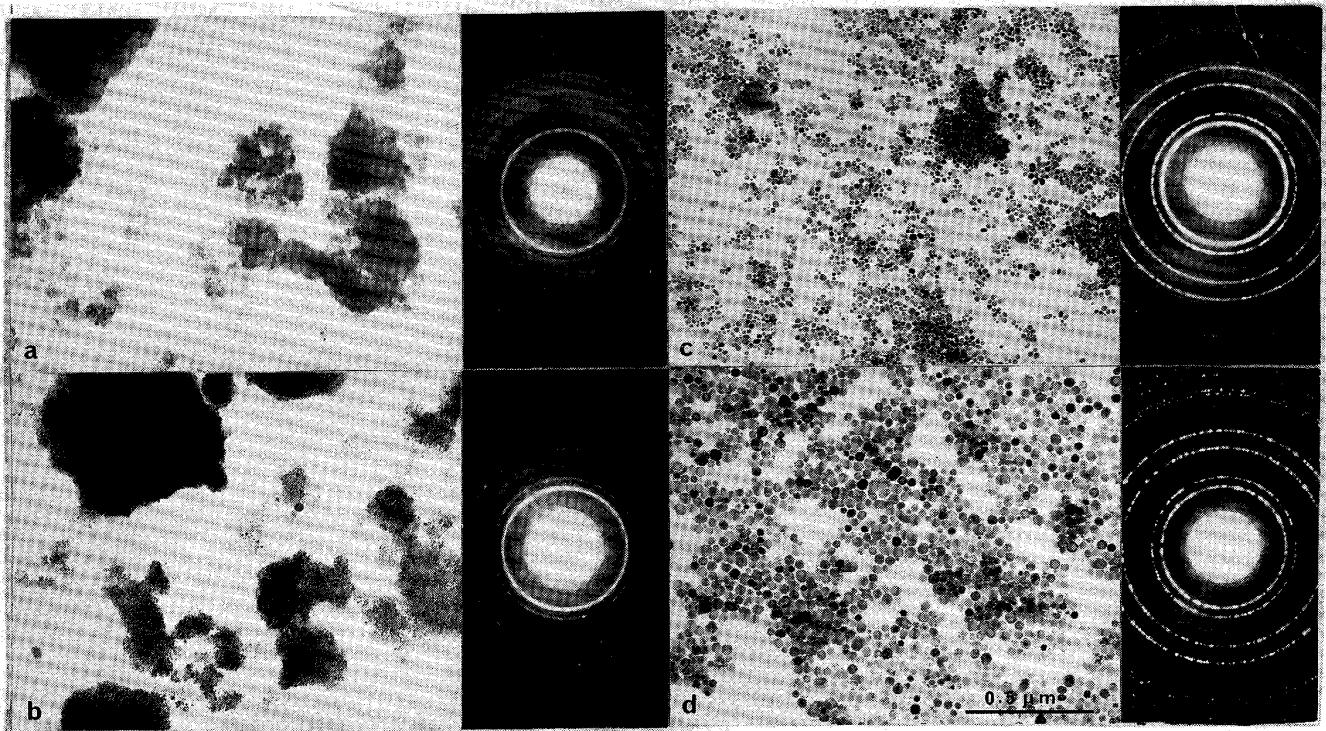


写真1 定電位電解装置および電解槽

表4 鋼中の析出相の化学分析法

析出物介在物		分析 方法	定量範囲 (鋼中換算値%)
炭化物	BC	定電位電解分離-メチレン青ジクロロエタン抽出吸光度法(B)	(B as BC) 0.0002~0.008
	Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃	定電位電解分離-原子吸光分析法(Cr)	(Cr as Cr ₂₃ C ₆ and Cr ₇ C ₃) 0.002~1
	Fe ₃ C	定電位電解分離-原子吸光分析法(Fe)	(Fe as Fe ₃ C) 0.002~5
	Mo ₂ C	定電位電解分離-原子吸光分析法(Mo)	(Mo as Mo ₂ C) 0.002~1
	NbC	定電位電解分離-TOPO抽出チオシアン酸塩吸光度法(Nb)	(Nb as NbC) 0.002~0.5
	TiC	定電位電解分離-ジアンチピリルメタン吸光度法(Ti)	(Ti as TiC) 0.002~1
	V ₄ C ₃	定電位電解分離-NBPHA抽出吸光度法(V)	(V as V ₄ C ₃) 0.002~1
	WC	定電位電解分離-TPAC抽出吸光度法(W)	(W as WC) 0.002~4
	ZrC	定電位電解分離-XO吸光度法(Zr)	(Zr as ZrC) 0.002~2
	窒化物	AlN	定電位電解分離-水蒸気蒸留ビスピラゾン吸光度法(N)
BN		定電位電解分離-水蒸気蒸留ビスピラゾン吸光度法(N)	(N as BN) 0.0002~0.05
CrN		定電位電解分離-水蒸気蒸留ビスピラゾン吸光度法(N)	(N as CrN) 0.0002~0.05
NbN		定電位電解分離-水蒸気蒸留ビスピラゾン吸光度法(N)	(N as NbN) 0.0002~0.05
VN		定電位電解分離-水蒸気蒸留ビスピラゾン吸光度法(N)	(N as VN) 0.0002~0.05
ZrN		定電位電解分離-水蒸気蒸留ビスピラゾン吸光度法(N)	(N as ZrN) 0.0002~0.05
硫化物	FeS	定電位電解分離-高周波燃焼赤外吸収法(S)	(S as FeS) 0.002~0.05
	MnS	定電位電解分離-高周波燃焼赤外吸収法(S)	(S as MnS) 0.002~0.05
酸化物	SiO ₂	定電位電解分離-モリブデン青吸光度法(Si)	(SiO ₂) 0.0002~0.5
	Al ₂ O ₃	定電位電解分離-原子吸光分析法(Al)	(Al ₂ O ₃) 0.002~1
	Cr ₂ O ₃	定電位電解分離-原子吸光分析法(Cr)	(Cr ₂ O ₃) 0.002~1
	FeO	定電位電解分離-原子吸光分析法(Fe)	(FeO) 0.002~1
	MnO	定電位電解分離-原子吸光分析法(Mn)	(MnO) 0.002~1



a: 鑄造まま b: 700°C×10 h c: 700°C×100 h d: 700°C×1000 h

写真 2 各熱処理試料から抽出分離した γ' 相の電子顕微鏡写真と電子回折結果

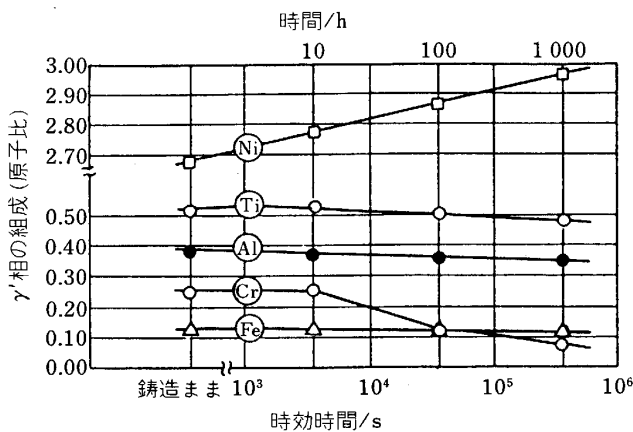


図 6 各熱処理条件の試料から抽出分離した γ' 相の組成変化 ($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ として表示した)

が複雑になっていることなどから多元素同時定量が可能な ICP 分析法が極めて有効である。

(b) ICP 分析法による超合金中の γ' 相の分析⁶⁾

Ni 基超合金中には強化相として γ' 相 ($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$) を析出させている。Inconel X-750 系の超合金を 3% 硝酸-2% 過塩素酸-メチルアルコール電解液で電解を行い、熱処理条件によって γ' 相の大きさが異なる抽出残さの電子顕微鏡による観察結果を写真 2 に示した。これらの γ' 相の組成を ICP 法で分析した結果例を図 6 に示した。写真 2 から、現在の析出相の抽出分離技術では

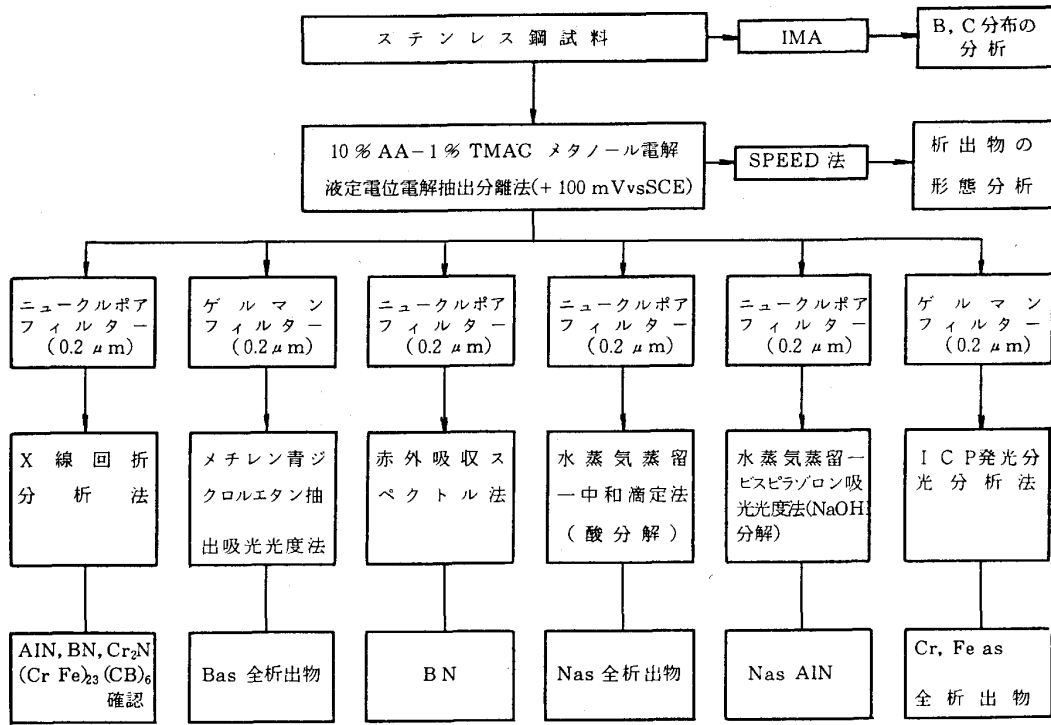
約 40 Å オーダーの大きさまでは分離できることを示している。以上のように、ICP 法は、これまで化学分析の操作が極めて煩雑であった Nb, Mo, Fe, Mn, Cr, Al, Ti, Ni などの元素を再現性よく、しかも短時間で同時に定量できる方法であり、今後、析出相の金属元素分析法として普及するものと考えられる。

(5) 複数析出相の分析法

鋼中では元素の複合添加により、多くの場合複数の析出相が析出する。その場合の析出相の分析法は複雑で、しかも多くの分析法を組み合わせる。例えば、ほう素添加フェライト系ステンレス鋼 (0.05% C-0.5% Mn-0.11% Al-0.020% N-0.0042% B-16.5% Cr) 中の窒化物の分析例について示す。この材料中に AlN , BN , Cr_2N および $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ などの析出相が析出している。図 7 はそれぞれの析出相の同定法、分布状態の観察方法および定量方法を示したものである。図 7 からわかるように多くの方法がそれぞれの析出相を分析するために使用されている。なお、図 7 中に示した SPEED 法については後述する。

(6) その他の析出相の分析法

鋼中に析出する多くの析出相は前述したような複雑な方法を組み合わせる分析をしているが、最近の高純度鋼などに見られるように、従来の材料では析出が考えられなかった多くのりん化合物 (チタンりん化合物、ニオブりん化合物など) などが析出する場合がある。例えば、Ti を添加した低炭素鋼中では、Ti-Fe-P 系のりん化合物、 Ti_2S 、



計算 : $Nas Cr_2N = Nas \text{ 全析出物} - Nas \text{ AlN} - Nas \text{ BN}$ $Bas [(Fe, Cr)_{23}(C, B)_6] = Bas \text{ 全析出物} - Bas \text{ BN}$

図 7 ステンレス鋼中の析出相分析法の概略

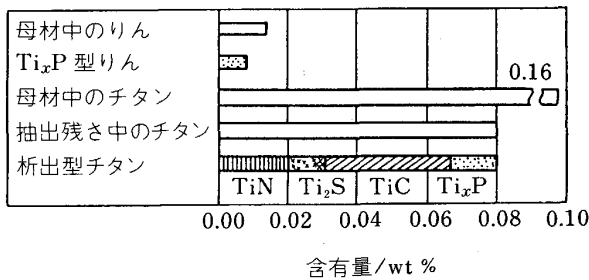


図 8 チタン系析出相の分析結果例

TiN, TiC, Fe₃C などの多くの析出相が析出する。

このような場合はりん化合物型りん, 炭化物型炭素, 窒化物型窒素, 硫化物型硫黄および析出相を構成する金属元素の各分析法が必要であり, これらの方法で分析した例を図 8⁶⁾ に示した。

(7) 鋼中炭化物, 硫化物抽出分離定量用標準試料⁹⁾

以上述べたように鋼中の析出相の抽出分離分析法は複雑であり, この抽出分離分析法の実用化と活用を図るに標準試料などによる標準化を行う必要がある。そのような目的で, 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会鋼中非金属介在物分析分科会で昭和 51 年 3 月からの共同研究の成果として標準試料が製造された。

それらの標準試料の中で炭化物について纏めた結果を表 5 に示した。

3. 局所分析法を中心とした状態分析法

金属材料の局所分析法としては多くの方法が開発され状態分析法として実用化¹⁰⁾ されている。多くの局所分析法の中で最もよく使用されている状態分析装置の分析情報の深さと分析面積の大きさで整理した例を図 9 に示した。さらに, 鉄鋼研究に実用化されている解析装置の進歩の様子を整理した例を表 6¹¹⁾ に示した。また, 上述した以外の状態分析法の中で代表的な手法についての例を以下に述べる。

3.1 CMA (Computer Aided X-ray Micro Analyzer)

CMA¹²⁾ は EPMA を原理とした, 操作およびデータの採取, 解析を高度に電算機化した装置であり, 広面積から微小面積までを分析対象とすることができる。この CMA の使用により, 鋼中の元素や析出相の分布などを正確に把握でき, さらに定量的に解析できるようになった。写真 3 はチタンクラッド鋼の接合界面を CMA で分析を行った結果¹³⁾ である。写真 3 の黄色の部分 Fe が純チタン側に拡散し生成した β-Ti であり, Fe が 10~16% 含有していることなどがわかる。その他, 種々の解析に使用できる。

3.2 SPEED 法 (Selective Potentiostatic Etching by Electrolytic Dissolution)

SPEED¹⁴⁾ 法は表 3 に示したような“非水溶媒系電解液”を用いて金属材料を数 μm 溶解し, 従来法では分解した不安定な析出相をマトリックス (母相) 表面に in

表 5 炭化物の標準値

鋼種	JSS No.	化合物元素	標準値 (%)
Fe-C	210-1a	Fe(Fe ₃ C)	1.56
	210-1b	Fe(Fe ₃ C)	1.38
Fe-Cr-C	211-1a	Cr(Cr, Fe) ₂₃ C ₆ Fe(Cr, Fe) ₂₃ C ₆	0.747 0.344
	211-1b	Cr(M ₇ C ₃ , M ₂₃ C ₆) Fe(M ₇ C ₃ , M ₂₃ C ₆)	0.651 0.220
Fe-Mo-C	212-1	Mo(Mo ₂ C)	1.071
Fe-V-C	213-1a	V(VC)	0.158
	213-1b	V(VC)	0.137
Fe-Ti-C	214-1a	Ti(TiC)	0.166
	214-1b	Ti(TiC)	0.165
Nb含有高張力鋼	220-1a	Nb(Compound)	0.031 0.029 0.030
	220-2a	Nb(Compound)	0.030 0.030 0.029
Cr-Mo鋼 (SCM420)	221-1a	Fe(M ₃ C) Mn(M ₃ C) Cr(M ₃ C) Mo(M ₃ C) N(AIN)	1.83 0.149 0.463 0.024 0.0113
	221-1b	Fe(M ₃ C) Mn(M ₃ C) Cr(M ₃ C) Mo(M ₃ C) N(AIN)	1.91 0.138 0.384 0.022 0.0113
ステンレス鋼 (SUS 430)	222-1a	Cr(M ₂₃ C ₆ , Cr ₂ N) Fe(M ₂₃ C ₆) N(Cr ₂ N, AIN)	0.743 0.205 0.0087
		Cr(M ₂₃ C ₆ , Cr ₂ N) Fe(M ₂₃ C ₆) N(Cr ₂ N, AIN)	0.739 0.207 0.0086
	222-1b	Cr(M ₂₃ C ₆ , Cr ₂ N) Fe(M ₂₃ C ₆) N(Cr ₂ N, AIN)	0.744 0.209 0.0084
		Cr(M ₂₃ C ₆ , Cr ₂ N) Fe(M ₂₃ C ₆) N(Cr ₂ N, AIN)	0.729 0.206 0.0088

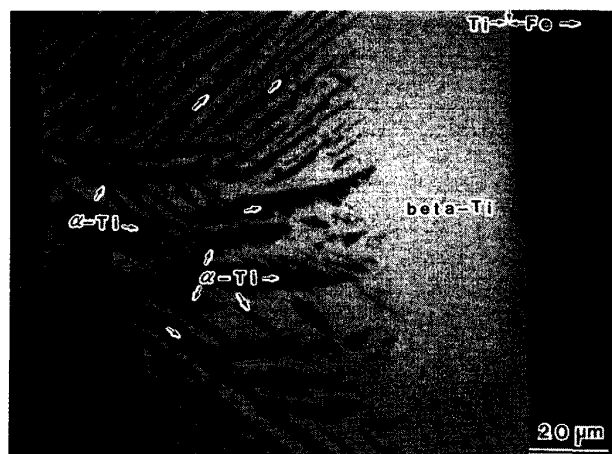


写真 3 CMAによるチタンクラッド鋼接合界面解析例

situ の状態で残し, SEM-EDX, EPMA などを使用して局所における析出相の析出形態の *in situ* 観察と分析を行う方法であり, またエッチング表面をレプリカ法で剝離し, 分析電顕 (TEM-ED, EDX, EELS) によって, 析出相の組成, 結晶構造などの解析を行う方法である. 本法の分析操作の一例を図 10 に示した. 写真 4 はチタンクラッド鋼の接合界面を表 3 の 4 に示した 10% サリチル酸系の電解液でエッチングし, SEM で観察した例である. 写真 4 からわかるようにこの電解液ではチタン, 鉄鋼のように耐食性の大きく異なるマトリックスを均一に溶解できることを示し, また写真中央に析出している薄膜状の TiC (炭化チタン) が接合界面の接合強度を低下させる主因子¹³⁾ であることなどが解析できる.

3.3 原子プローブ電界イオン顕微鏡 (AP-FIM)

AP-FIM は電界イオン顕微鏡¹⁵⁾ (FIM) と飛行時間 (Time-of-flight) 型質量分析計を組み合わせたものである. 原理的には原子一個の同定が可能であり, また原子の配列を観察することができるもっともマイクロ領域の解析に適する装置の一つである. 特に, 鉄鋼材料の強度を支配するとされている従来の分析法では確認できなかったクラスターなどの解析の有力な武器になっている. 図 11 は鋼中のモリブデンリッチクラスターの例¹⁵⁾ を示したものである.

4. 鉄鋼材料の状態分析法の将来展望

以上状態分析法と局所分析法についての現状の一断面について述べたが, 今後の鉄鋼材料の開発方向に沿った状態分析のあるべき姿について述べる.

4.1 鉄鋼材料の開発の方向

今後の鉄鋼材料の開発として以下の方向に進んでいるようである. すなわち, (1) 清浄化 (クリーンステール化), (2) 高級化 (ステンレス鋼, 高合金など), (3) 高機能化 (高強度ワイヤー, 電磁鋼板, クラッド鋼板, 制

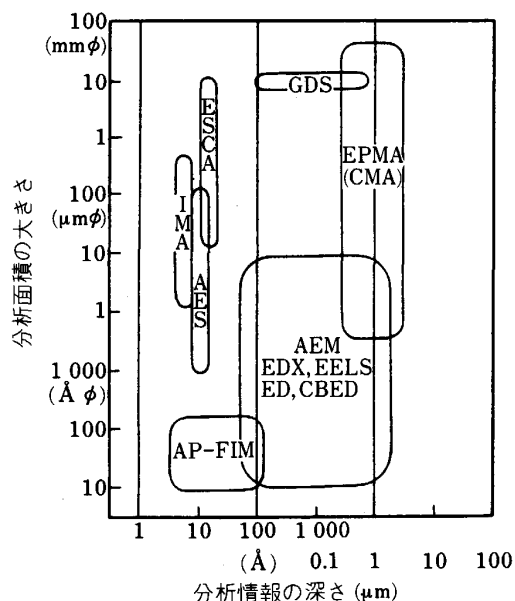


図 9 代表的な状態分析装置の分析領域

表 6 鉄鋼の研究における物理冶金的解析手法の進歩

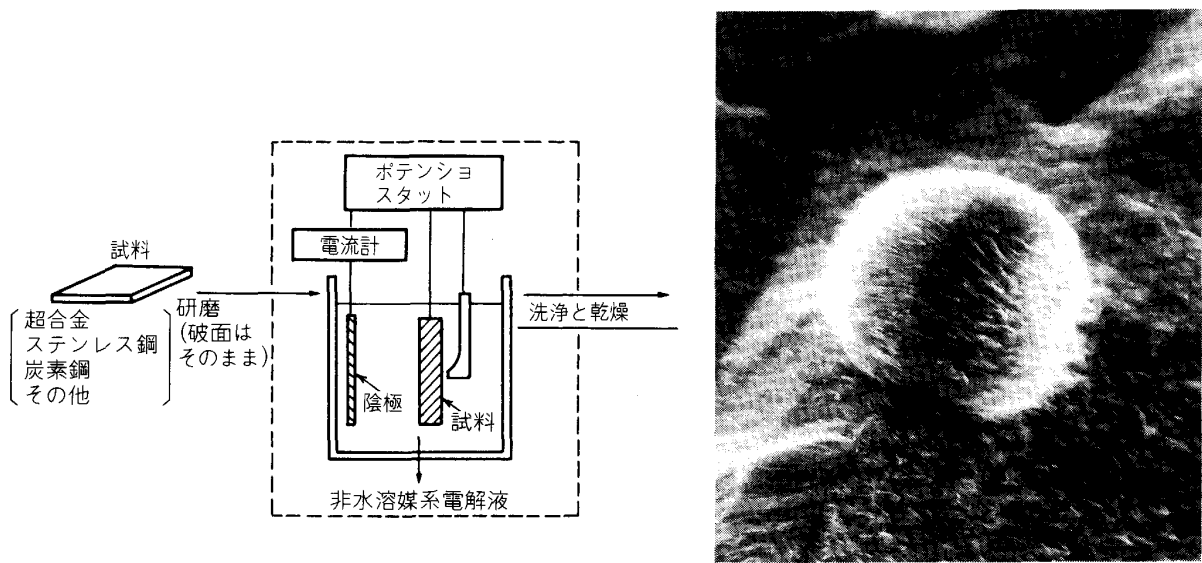
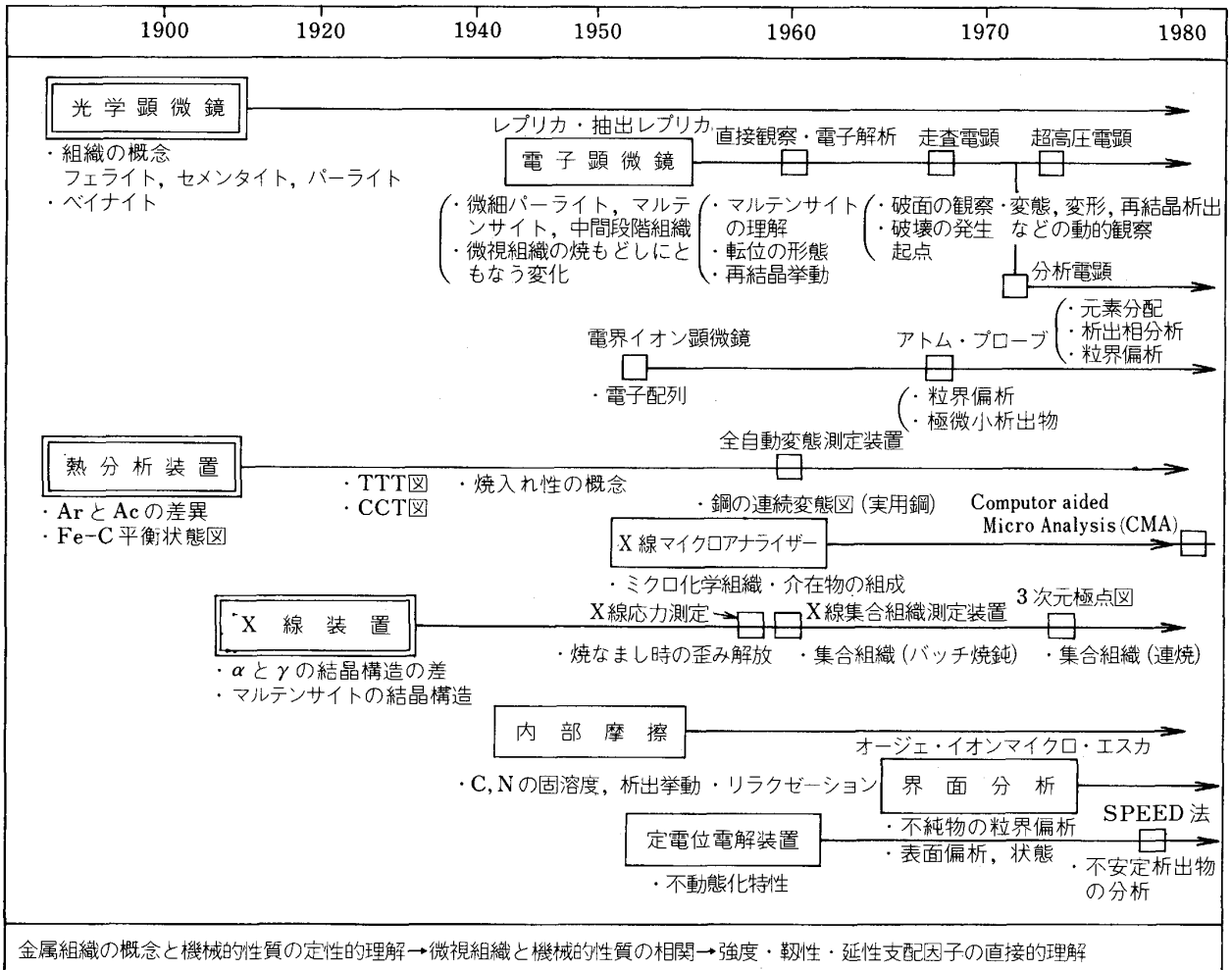


図 10 SPEED 法の概要

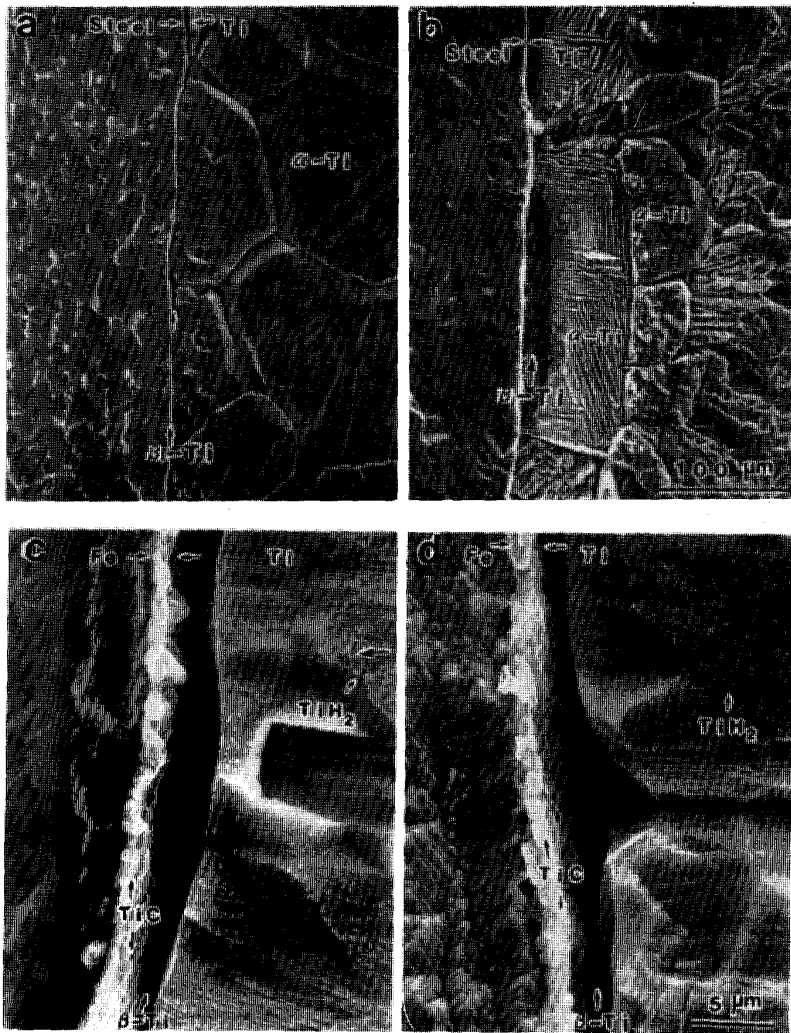


写真4 SPEED法によるチタンクラッド鋼接合界面の観察例

振鋼板, 形状記憶合金など), (4) 製造法の改革 (急冷化, Near net shape 化など) が計られている。それに伴い, 鉄鋼中での, (a) 凝固組織, (b) 変態, (c) 偏析, (d) 析出相などに大きな変化が生じている。

例えば, 析出相だけを見ても, 1) 介在物の量が少なくなっている, 2) 複雑化, 複合析出化, 3) 極微細化, 4) 高級化に伴う金属間化合物の析出などである。また, 材料を開発するにあたり, 例えば炭素鋼を溶接した時にその熱影響部 (HAZ) の靱性支配因子¹⁶⁾として図12に示すような極めて多くの項目が知られている。

4.2 鉄鋼材料の Characterization

鉄鋼材料の諸特性・諸物性は, 材料の三大要素である, (1) 構成元素組成, (2) 構造および (3) 欠陥などに依存するとされており, それらを正確にしかも総合的に分析・解析することが望まれる。特に, 図12に示したような関係は, 材料の物性や特性が材料の原子配列から結晶構造, ミクロ・マクロ組織へと形を変えて引き継がれることが知られており, これを基本とした“材料設計”を目指した物質の Characterization の概念に基づいた方向に進んでいる。すなわち, 図13に示したように,

状態分析からの鉄鋼材料の Characterization は, 材料の製造法や材質特性と (1) 構成元素組成, (2) 偏析元素, (3) 析出相, (4) 極微小域からマクロ組織までの構造, (5) 表面・界面や皮膜の組成, 構造などと関連づけて, より質の高い総合的な解析情報を材料開発にフィードバックして, より質の高いユーザーの要望を満たす材料を設計し製造することにある。それを実践するための状態分析の基本的な考え方と分析・解析技術について析出相を例に以下に述べる。

鉄鋼中の析出相は材料の諸特性を支配するところの最も重要な因子の一つであり, それらを解析することが現在の状態分析からみた最も体系化の可能性のある分野と考えられる。その考え方の一つを図14に示した。また, 析出相の分析技術についての考え方を図15に示した。

図15からわかるように, 析出相の状態分析としては, (1) 析出相の量, (2) 析出形態, (3) 組成, (4) 結晶構造, (5) 析出挙動などについてあらゆる分析手法を有機的に使い分けることにより析出相の Characterization を行うことができるものと考えられる。その解析結果のなかで最も重要なことは, 平均的な解析ではなく, 局所

の“どこに、どのような形で、どのくらい、どんなものが存在するか?”を定量的に解析すると共に材料の特性との関連を明らかにすることが Characterization を行

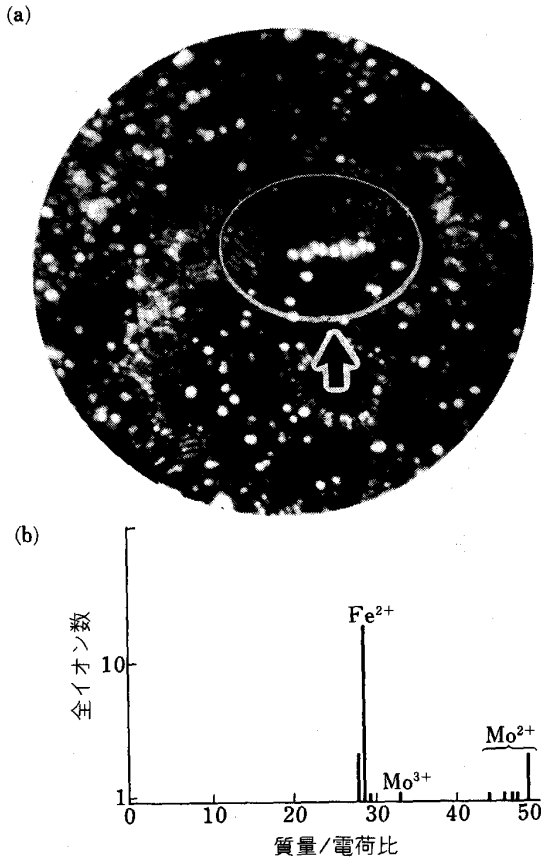
うための出発点になるものと考える。

4.3 状態分析の課題と今後の方向

(1) 状態分析の課題

今後の研究開発に伴い、諸物性、諸特性の優れた鉄鋼材料が信頼性を得るために幾多の長期の試験が実施され実用化される。それらの材料を再現性よく製造するためには材料の Characterization を行う必要がある。そのための状態分析における課題としては、材料における以下に示す状態を定量的に解明することにある。

- (1) 固溶-析出挙動, (2) 表面・界面の偏析挙動, (3) マクロ・ミクロの組織, 析出相の結晶学的挙動, (4) 凝固,



(a) FIM 写真, 円内の輝点列が板状のモリブデンリッチクラスターの断面 (b) モリブデンリッチクラスターから得られた AP-FIM スペクトル (炭素イオンが存在しないことに注目)
 図 11 600°C で 1h 焼きもどした 1%Mo 鋼中のモリブデンリッチクラスター

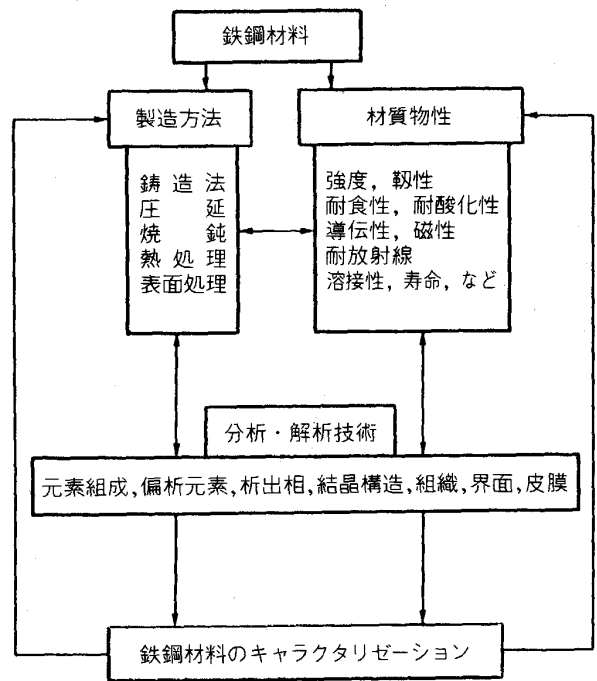


図 13 鉄鋼材料のキャラクタリゼーション

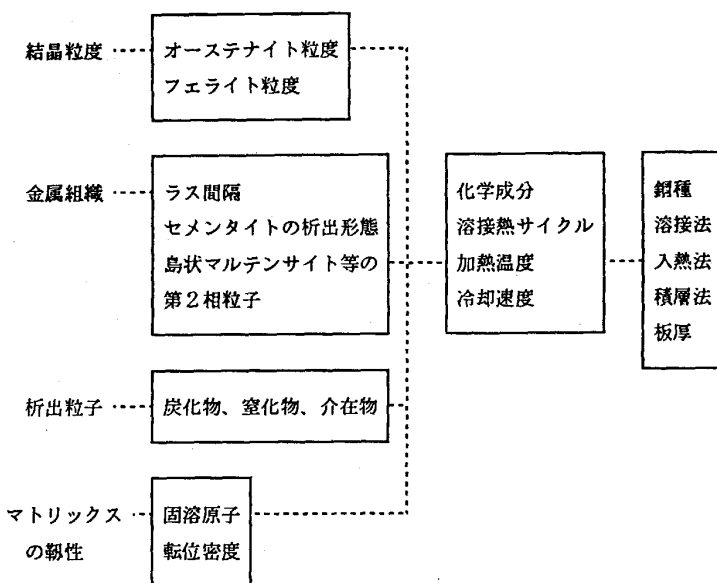


図 12 溶接熱影響部 (HAZ) の靱性支配因子

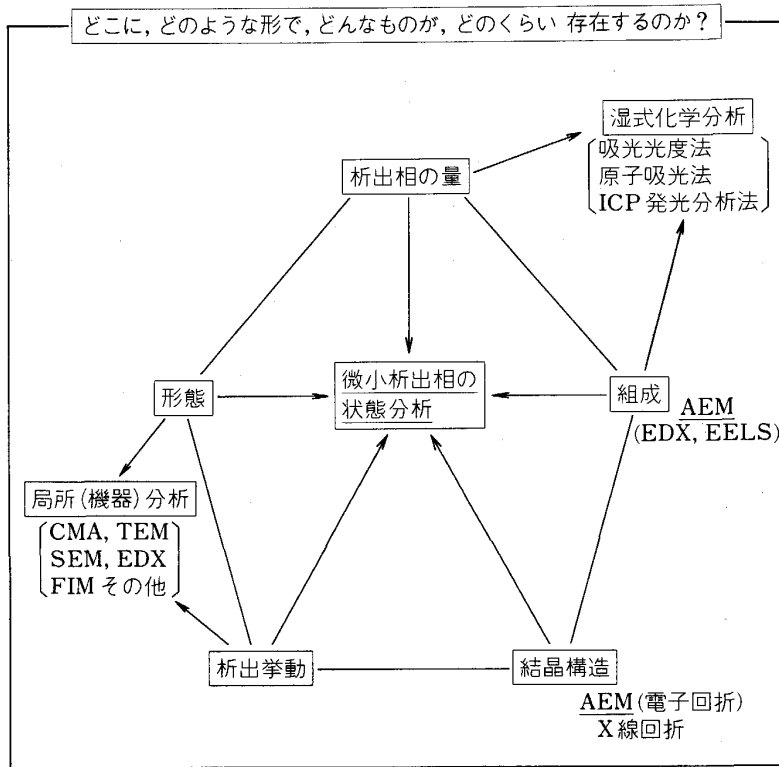


図 14 析出相の状態分析法の例

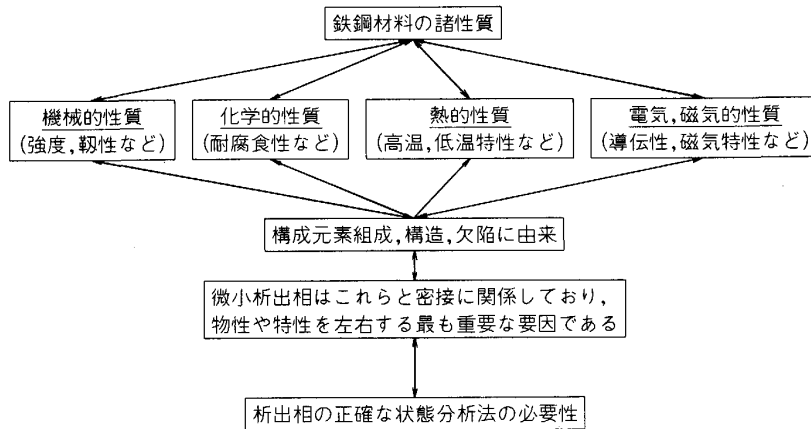


図 15 析出相の分析の必要性

変態, 圧延や焼鈍などに伴う動的挙動など

以上の基本的な挙動が定量的に解析されれば, 新しい鉄鋼材料の“合金設計法”が開発され, さらに, 新しい鉄鋼材料の研究開発と再現性のよい製造法の道が開かれるものと考ええる。

(2) 状態分析の方向

上述の課題を解決するための状態分析の進むべき方向としては, 以下のことが必要と考える。

(1) 電子顕微鏡 (HREM, AEM, ED, EDX, EELS,

CBED など), AP-FIM などの極微小領域分析法の活用, (2) SIMS, AES, SPEED 法などで破断, 腐食, 研磨した結晶粒界などの重要な局所における *in situ* 分析法の活用, (3) 化学的な抽出分離法による析出相の定量分析法の活用, (4) 熱分析法 (水素雰囲気加熱抽出法, DTA 法), 電子顕微鏡中加熱, 冷却などによる凝固, 変態, 固溶-析出などの動的分析法の活用, (5) 新分析技術として Synchrotron radiation などの利用による微量分析法および局所構造解析法の活用など。

さらに、必要なことは、従来の多くの状態分析技術と最新の分析技術の有機的な活用とその体系化であり、それにより、より高度で質の高い分析情報を提供することに重点を置く必要があるものと考え。その結果が鉄鋼材料の Characterization を行うための手がかりに結び付けることができれば目的は達成できるものと考え。また、分析研究者も積極的に材料研究分野あるいは材料と分析の境界領域の広い分野へ研究の場を求めるとともに、材料研究者などと積極的に共同研究を実施することが望まれる。

5. おわりに

鉄鋼材料の状態分析の現状とその将来について展望してきたが、これまで状態分析を実際に実施することにより得られたことは、状態分析は材料の本質を知る上での最短距離に位置しているものと考えられることと、鉄鋼材料中の析出相などは、わずかな製造条件などにより微妙に大きく“生き物”のごとく変化し、更にこの結果が材料の諸特性に大きな影響を与えることを身を持って体験できたことである。また、この変化の大きいことが、鉄鋼材料の再現性のよい製造技術を困難なものにしているものと考えられる。そのため、再現性よく材料を製造するには種々の挙動を定量的に把握すると共に材料の Characterization を積極的に進めることが最も重要であるものと考え。それを達成するには、より広い分野の総合的な共同研究と体系化が望まれる。そのためには、分析分野ではより優れた分析技術の積極的な研究開発が望まれる。

文 献

- 1) R. W. K. HONEYCOMBE: 日本金属学会会報, **22** (1983), p. 377
- 2) 日本鉄鋼業における分析技術 (日本鉄鋼協会編) (1982), 広川吉之助: ぶんせき (1984), p. 523, 成田貴一: ぶんせき (1986), p. 102
- 3) 田口 勇: 第 61・62 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1979), p. 119, ぶんせき (1979), p. 370
- 4) 黒澤文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, **44** (1980), p. 1288
- 5) 黒澤文夫, 田中 勇, 佐藤公隆, 大槻 孝: Spectrochimica Acta, **36B** (1981), p. 63
- 6) 黒澤文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, **44** (1980), p. 1187
- 7) 黒澤文夫, 田口 勇, 魏 緒儉: 鉄と鋼, **70** (1984), S 287
- 8) 黒澤文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, **44** (1980), p. 539
- 9) 成田貴一: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 2603, **73** (1987), p. 67
- 10) 広川吉之助, 田口 勇: 日本金属学会会報, **25** (1986), p. 155, p. 160, 黒崎和夫, 佐藤公隆: 局所分析 (1984), p. 8, p. 14, p. 16 [講談社]
- 11) 青木宏一: 日本金属学会会報, **23** (1984), p. 79
- 12) 田口 勇, 浜田広樹, 谷誠一郎: 製鉄研究 (1984) 313, p. 93
- 13) F. KUROSAWA: Surface and Interface Analysis, **12** (1988), p. 203
- 14) 黒澤文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, **43** (1979), p. 1068, 日本金属学会会報, **20** (1981), p. 377
- 15) 谷野 満: ぶんせき (1989), p. 106, R. UEMORI and M. TANINO: J. de Physique, **48** (1986), p. C6-399
- 16) 高嶋修嗣: TMCP 鋼シンポジウム (日本造船学会編) (1983), p. 93