

JFE グループの物理解析技術の系譜と今後

Progress and Future Prospects of Microbeam Analysis in JFE Group

佐藤 馨 SATO Kaoru JFE スチール スチール研究所 主席研究員・Ph. D.

要旨

JFE グループの物理解析技術の系譜と今後について概括した。鉄鋼業は古くから萌芽的な先端技術を活用して発展してきた。JFE グループは常に最先端の物理解析技術を導入し研究開発に活用してきた。今日、各種電子顕微鏡、表面分析、量子ビーム利用解析は、画期的な JFE グループの商品の設計・開発を主導できるようになった。今後とも、絶え間ない JFE グループの挑戦に欠くことのできないコア技術として物理解析技術を強化していく必要がある。

Abstract:

This paper describes the brief history of microstructure analysis in the JFE Group. Modern steel production has been always utilizing emerging technologies. The JFE Group has been introducing state of the art microbeam analytical tools and utilizing them for their R & D. Microbeam analysis has been extensively used in steel research. Electron microscopy and surface analysis tools are now capable of designing high performance steel products and other JFE products. Further strengthening of this field is crucial to sustain JFE Group's continuous challenge.

1. はじめに

観察科学が制御科学を主導する時代に突入している。観ることができない、測ることができないものは制御できない。日本の高性能鉄鋼材料の研究・開発と安定製造は高度な分析・解析・計測なしには実現しなかった。物理解析技術は、それまで想像の域を出なかった鉄鋼の微細組織や表面構造を明確にした。それらが与えた解析結果は精緻な鉄鋼材料の設計を可能にした。

「物理解析」は、英語では microanalysis や microbeam analysis という言い方が一般的である。この英語が示すとおり、化学分析と異なり物理解析は微小部の分析に主眼をおいている。実際には高い解像度の顕微鏡法や回折法も含めている。これらの手法は鉄鋼材料の設計・開発あるいはプロセスの設計・最適化に重要な役割を果たしてきた。

本報告では JFE グループの物理解析技術の系譜を振り返るとともに、今後の方向性について述べる。ここで概括する技術により得られた最近の研究成果は本特集号の個別の記事で紹介する。

2. 黎明期 1960 年代～

写真 1 は、1962 年 6 月の研究所ニュースに掲載された透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission electron microscope) 導入の記事で用いられた写真である。この TEM は (株) 日立製作所製の HU11 特注モデルである。電子の透過力向上を

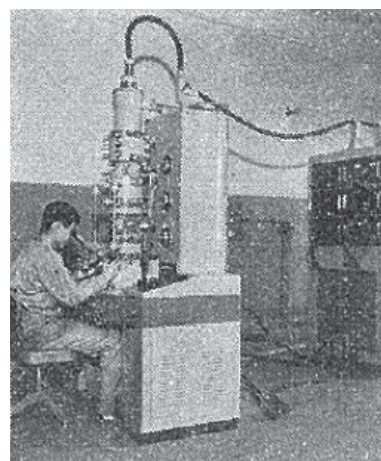


写真 1 1962 年に NKK (現 JFE スチール) に設置された (株) 日立製作所製の透過電子顕微鏡の 150 kV 特別モデル HU-11 (参考文献 1) より許可を得て転載

Photo 1 Hitachi, Ltd. HU-11 transmission electron microscope (TEM) 150 kV special model in 1962 installed at Keihin, NKK (now JFE Steel) (Reproduced from reference 1) with permission)

目的に、当時 100 kV が標準であった TEM の加速電圧を 150 kV まで上げた装置であり、大同製鋼 (株) (現大同特殊鋼 (株)) に続いて導入した。元研究所長の故堀川一男が、「研究員から組織観察のために TEM を買ってくれと懇願された。組織を高精度で見る手法なしに新しい鉄鋼材料の開発はできないと考えて、経営トップの了解を取り付けた」と述懐していた。

写真 2 は 1964 年 3 月に京浜地区に導入した電子線マイク

2015 年 8 月 24 日受付

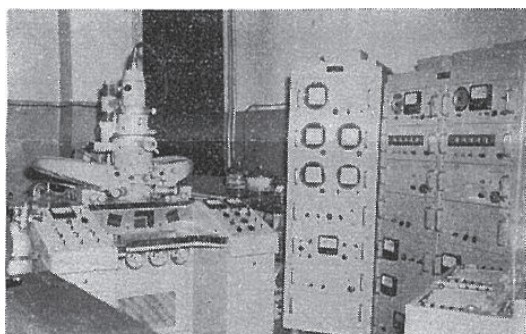


写真2 1964年にNKK（現 JFE スチール）に設置された日本電子（株）製の電子線プローブマイクロアナライザ JXA-3（参考文献 1）より許可を得て転載

Photo 2 JEOL Ltd. JXA-3 electron micro probe analyzer (Photo taken in 1964) installed at Keihin, NKK (now JFE Steel) (Reproduced from reference 1) with permission

ロアナライザ（EPMA: Electron probe microanalyzer）^{*}の外観写真である。EPMA はフランスで商品化され、その後普及する。京浜地区に導入された JXA-3 は日本電子（株）が開発した装置であり、同社が最初に製造した 5 台のうち一台が NKK（現 JFE スチール）京浜地区に設置された。EPMA は製鋼研究者によって微小部 X 線分析の目的で活用され、これにより鋼中非金属 inclusion などの理解が深まった。製鋼研究者である宮下らが分析精度向上を目的として、自ら定量分析のプログラムを書いたことは感嘆に値する²⁾。

このような進取の気性の DNA は、今日の JFE の研究者・技術者に引き継がれている。2000 年以降、JFE グループは他に先がけて、極低加速走査電子顕微鏡や収差補正透過電子顕微鏡を導入し戦力化してきた。萌芽している新技術（Emerging technology）の世界動向を見極め、いち早く鉄鋼研究に活用する姿勢は過去から連続と続くものである。

3. 発展期 1980 年～

1980 年頃から TEM に分析機能を付与した分析電子顕微鏡が実用化段階に入った。析出物や相別の元素分析を組織対応で実現できることから、TEM の有用度は増した。分析電子顕微鏡は、IF 鋼（Interstitial free steel）中の析出物解析をはじめ各種鉄鋼材料の微細組織解析に活用された³⁾。川崎製鉄（現 JFE スチール）技術研究所の千葉地区では、1980 年代前半に冷陰極電界放出電子銃（Cold FEG: Field emission gun）を搭載した日本電子（株）製の JEM-100C を導入し、鋼中微細析出物中の軽元素分析に先鞭をつけた⁴⁾。電子顕微鏡の高真空維持をはじめ、FEG を TEM で使用す

ることが一般的でない時代に挑戦的な装置導入であった。また、さらなる高電圧化の流れの中で、京浜地区と福山地区に最新型の Philips（現 FEI Company）社製の 300 kV 分析電子顕微鏡が導入された。千葉地区には日本電子（株）製の 400 kV TEM が設置された。鉄鋼各社が鉄鋼以外の種々の材料の研究に展開していた時期であり、この装置は半導体や新素材の解析にも活用された⁵⁾。1990 年には平行検出型電子エネルギー損失分光法（PEELS: Parallel detection electron energy loss spectroscopy）を用いた分析の課題であったチャンネルゲイン変動を解決した繰り返し平均化処理を開発し、EELS を用いた軽元素分析の感度を飛躍的に高めた⁶⁾。この実験は分析電子顕微鏡で世界をリードしていた Philips（現 FEI Company）製の装置で行なわれた。

分析電子顕微鏡の有用性が高まるにつれ、FEG を搭載した顕微鏡を日々の研究に使えるようにしたいという要望が高まった。この状況下で、1991 年にショットキー型電子銃を搭載した分析電子顕微鏡が京浜地区に設置された。この装置は、Philips（現 FEI Company）社のモデル CM20-FEG で、国内初導入、世界でも 4 番目に設置された新機種であった。この導入により、ナノメートルサイズの微小部分分析が定期的を実現するようになった⁷⁾。

1990 年代後半から、それまで半導体デバイスの故障解析に用いられてきた集束イオンビーム加工装置（FIB: Focused ion beam）が普及してきた。それまで張り合わせた試料の機械研磨やイオン研磨で TEM 用試料を作製してきためっき鋼板の断面構造観察が容易になった。また微小試料を切り出す技術の開発で、注目領域のみを観察できる技術が定着した^{8,9)}。ここまでは電子顕微鏡関連技術の進展である。

表面分析の強化は 1980 年代から促進された。X 線光電子分光法、オージェ電子分光法、二次イオン質量分析法などの超高真空を基本とする手法が鉄鋼の研究に活用され始めた。当時、真空技術で優位にあった欧米製の装置が導入されることが多かった。この時期に、表面分析・電子分光の研究者も増強された。表面分析装置の活用により高度な表面処理鋼板などの鉄鋼新商品の開発基盤が強化された。また、結晶粒界偏析の直接分析など鉄鋼材料の基本現象理解が深まった¹⁰⁻¹²⁾。

1990 年代前半より放射光利用解析技術の鉄鋼材料への応用が始まった。放射光の産業利用が推進された背景も後押しした。JFE スチールは、X 線吸収分光（XAFS: X-Ray absorption fine structure）を活用し、鉄鋼材料中の注目元素の状態分析に注力した¹³⁾。XAFS は環境関連のテーマにおいて微量元素の状態分析も応用され、飛灰¹⁴⁾や下水汚泥の処理法の開発に貢献した¹⁵⁾。

以上に加え、市販装置の改良・改造にも取り組んできた。一例として、電子光学系や試料ステージの改良により自動分析機能を高めた EPMA を装置メーカーと共同で開発した¹⁶⁾。これにより鉄鋼製品、プロセスの解析力の強化が図

^{*}当時は X 線マイクロアナライザ（XMA: X-Ray microanalyzer）と呼んだ。

られた。

4. 材料設計先導期 2000 年～

2000 年頃から物理解析装置の高度化や操作性の向上により、いよいよ課題解決型 (Target-Driven) 物理解析の時代に入った。

TEM に先立ち、走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning electron microscopy) では FE-SEM が普及し、表面を高倍率で観察できるようになっていた。国家プロジェクト「スーパーメタル鉄系メゾスコピック組織制御材料創製技術」では、強磁性材料には不向きとされたインレンズ SEM の利用技術を開発し、超微細粒鋼の高度な組織観察を実現した¹⁷⁾。実用材料を対象とした表面や組織の観察には、測定する二次電子や反射電子の制御が重要である。JFE スチールはいち早く表面敏感な観察を実現する極低加速走査電子顕微鏡に注目した。2001 年 3 月には Leo Ltd (現 Carl Zeiss Microscopy GmbH) の電子ビーム減速型の鏡筒を有する SEM を導入し、SEM による最表面観察をリードした。この手法によりこれまで見落としていた鉄鋼材料の表面構造が明らかになった。表面の理解は高潤滑 GA 鋼板 JAZ[®] 18) など、JFE スチールの Only1, No. 1 商品の開発に決定的な情報を与えた。極低加速 SEM の最近の研究事例は本技報の記事「走査電子顕微鏡を駆使した鉄鋼材料表面・組織の情報分離可視化」を参考にしたい¹⁹⁾。

また、JFE スチールでは結晶方位解析技術として定着した電子線後方散乱回折法 (EBSD: Electron backscatter diffraction) を先駆的に導入し、鉄鋼の集合組織の解析・制御に展開した^{20, 21)}。

TEM において残されてきた大きな課題は球面収差の克服であった。Rose, Haider らの長年の研究により電子顕微鏡の対物レンズの球面収差補正技術がついに実用化した²²⁾。JFE スチールは、2006 年に国内初で世界の鉄鋼業でも初となる収差補正電子顕微鏡 Titan[™] (FEI Company) を導入しスチール研究所京浜地区に設置した。電子プローブの収差補正機構によりサブオングストローム観察、サブナノメートル分析が実現した。鋼中析出物や粒界の高精度解析や新ステンレス鋼 JFE443CT の不動態皮膜の直接観察²³⁾などで多くの成果を上げている (写真 3)。2010 年の「ナノ炭化物制御による自動車用高加工性新高強度鋼板²⁴⁾の開発」による大河内記念賞受賞においても、NANO ハイテン[®] の特性発現機構を解明した TEM の解析結果²⁵⁾が高い評価を受けた。詳しくは、本技報の「球面収差補正電子 STEM が導く鋼の極微細世界²⁶⁾」を参照されたい。

収差補正 STEM や極低加速 SEM を先端鉄鋼材料開発に有機的に活用している JFE スチールは、「金属のナノをリードする会社」としてナノテクプラットフォーム「ナノテクジャパン (第 17 回)」で、紹介されている²⁷⁾。



写真 3 収差補正電子顕微鏡を用いて観察した鋼中超微細炭化物 (2009 年作成の JFE スチールスチール研究所パンフレット)

Photo 3 Ultra fine carbides in steel observed using aberration-corrected electron microscope (Cover of JFE Steel R & D brochure, 2009)

JFE グループは、社内で保有する装置以外に社外の大型施設も積極活用している。3 章で紹介した放射光利用解析は既に定常的に活用している。九州大学と連携して、 Ω 型エネルギーフィルタを搭載した超高压電子顕微鏡の利用技術を開発し、 $2 \mu\text{m}$ を超える鉄鋼材料の組織観察が実現した²⁸⁾。構造材料である鉄鋼の強化・変形などの理解が深まることが期待される。また、より代表性のある大きな体積の試料を対象にした微細組織解析技術として中性子の利用も推進している。小角散乱を用いた析出物の定量解析²⁹⁾では 2011 年 (一社) 鉄鋼協会の俵論文賞を受賞した。現在、中性子回折を活用した残留応力、残留オーステナイト、集合組織などの解析を、(一社) 鉄鋼協会の活動と連携して進めている³⁰⁾。また J-PARC や原子炉のような大型施設だけでなく、小型中性子源を用いた解析技術への展開にも取り組んでいる。当社のアプローチに関しては、本特集号の「中性子を用いた鉄鋼材料中の析出物および応力の解析技術」で紹介する³¹⁾。現在高まりをみせつつある、産業界からの中性子への期待については、理化学研究所が作成した理研 Youtube 「科学のフロンティア 17 中性子が拓く日本のものづくり～小型中性子源の研究開発ドキュメント」が参考になる³²⁾。

JFE グループ会社における物理解析の材料解析への事例として、JFE ミネラルからはニッケル系リチウムイオン電池正極材の解析結果³³⁾、JFE 精密からは PVD 被膜開発³⁴⁾が本特集号で紹介される。JFE グループでは、JFE テクノリサーチが極低加速走査電子顕微鏡、FE-EPMA、収差補正電子顕微鏡の装置導入と利用技術の開発を推進し、分析サービスを提供している。また手法からの視点ではなく応用分野を基本とするソリューション型の組織で幅広い課題解決に取り組んでいる^{35, 36)}。

5. 今後の展開

以上、JFE グループの物理解析の系譜を俯瞰した。広く世界に目を向け、新しい技術を導入、開発することでグループの事業に貢献してきた。分析・解析技術の専門知識のみならず対象材料やプロセスに精通することで、常に課題解決、提案型の研究を遂行してきた。

分解能や分析感度向上への挑戦は続く。より広い領域をさらに高速に分析する必要もある。現在、マクロ-ナノをつなぐマルチスケール解析、3D/4D 解析のように3次元の構造、組成、欠陥などを時間変化でおいかけしていく技術も強化している。さまざまな環境下での *in-situ* あるいは *operando* 観察への発展も必須である。

鉄鋼の挑戦は続く。とりわけ鋼の中の軽元素である B, C, N, O さらには H の解析はまだ不十分である。本特集号では、この流れの研究の一端として、「高機能を発現する複相鋼板の組織解析技術」³⁷⁾、「熱間圧延鋼板中における固溶からナノ析出に至るマイクロアロイの解析技術」³⁸⁾ を報告する。複相組織鋼の組織間での元素の分配や軽元素も含めた添加元素の存在形態を知ることは、鉄鋼材料の飛躍にとって不可欠である。軽元素の挙動を理解するためには、分析法の強化以外に新しい特性評価技術や計算材料科学との融合が求められる。また解析データから情報を最大限引き出す手法の強化が求められる。

冒頭の1章で述べたとおり、「観ることができない、測ることができないものは制御できない」。先人たちは観ることに貪欲で、知りたい欲求に満ちており、常に萌芽的な解析技術を積極的に導入してきた。我々は先人以上に広い視野を持ち、あらたな地平を目指して物理解析を強化していかなければならない。

参考文献

- 1) Sato, K. Proceedings of the 3rd International Symposium on Steel Science. 2012, p. 11-18.
- 2) 宮下芳雄, 榊井明, 徳永寿己, 大久保益太. 日本鋼管技報. 1970, no. 48, p. 121-130.
- 3) 影近博, 佐藤馨, 橋本哲, 岡戸昭佳. NKK 技報. 1989, no. 128, p. 60-69.
- 4) 山本厚之, 綿引純雄, 清水真人, 小西元幸. 日本金属学会会報. 1983, vol. 22, p. 658-662.
- 5) 下村順一, 綿引純雄, 清水真人. 川崎製鉄技報. 1989, vol. 21, no. 2, p. 129-131.
- 6) Boothroyd, C. B.; Sato, K.; Yamada, K. Proc. XIIth Int. Congress for Electron Microscopy. 1990, Seattle, Washington, USA, p. 80.
- 7) 佐藤馨, 山田克美, 石黒康英, 有賀珠子, 小林聡雄. まてりあ. 1999, vol. 38, p. 707-713.
- 8) 石川伸, 太田裕樹, 星亨. 川崎製鉄技報. 1999, vol. 31, no. 2, p. 119-121.
- 9) Sato, K.; Sakurai, M.; Taira, S.; Hamada, E. J. Electron Microsc. 2004, vol. 53, p. 553-556.
- 10) 鈴木敏子, 藤村亨, 長沼敬一, 清水真人. 川崎製鉄技報. 1989, vol. 21, no. 2, p. 135-137.
- 11) 影近博, 鈴木輝男, 名越正泰, 福田安生. NKK 技報. 1989, no. 128, p. 70-76.
- 12) 影近博, 佐藤馨, 橋本哲, 岡戸昭佳. NKK 技報. 1989, no. 128, p. 60-69.
- 13) Nagoshi, M.; Kawano, T.; Sato, K.; Funakawa, M.; Shiozaki, T. Kobayashi, K. Physica Scripta. 2005, T115, p. 480-482.
- 14) 山本浩, 名越正泰, 横山隆, 高岡昌輝, 武田信生. 廃棄物学会論文誌. 2007, vol. 18, p. 67-76.
- 15) Nagoshi, M.; Kawano, T.; Fujiwara, S.; Udagawa, S.; Nakahara, K.; Takaoka, M.; Uruga, T. Physica Scripta. 2005, vol. T115, p. 946-948.
- 16) 槇石規子, 山本公, 松村泰治. 川崎製鉄技報. 1989, vol. 21, no. 2, p. 132-134.
- 17) 佐藤馨. 金属. 2001, vol. 71, p. 415-419.
- 18) 平章一郎. ふえらむ. 2010, vol. 15, p. 702-705.
- 19) 青山朋弘, 名越正泰, 佐藤馨. JFE 技報. 2016, no. 37, p. 16-21.
- 20) 松岡才二, 森田正彦, 古君修, 小原隆史. 日本金属学会誌. 1997, vol. 61, p. 671-677.
- 21) Takashima, M.; Komatsubara, M.; Morito, N. ISIJ Int. 1997, vol. 37, p. 1263-1268.
- 22) Haider, M.; Rose, H.; Uhlemann, S.; Kabius, B.; Urban, K. J. Electron Microsc. Tokyo, 1998, vol. 47, p. 395-405.
- 23) 石井知洋, 宇城工, 濱田悦男, 石川伸, 加藤康. 鉄と鋼. 2011, vol. 97, p. 441-449.
- 24) Funakawa, Y.; Shiozaki, T.; Tomita, K.; Yamamoto, T.; Maeda, E. ISIJ Int. 2004, vol. 44, p. 1945-1951.
- 25) 佐藤馨, 仲道治郎, 山田克美. 顕微鏡. 2005, vol. 40, p. 183-187.
- 26) 山田克美, 仲道治郎, 佐藤馨. JFE 技報. 2016, no. 37, p. 11-15.
- 27) NanotechJapan Bulletin. 2014, vol. 7, no. 2, <http://nanonet.mext.go.jp/magazine/1118.html>. (参照 2015-08-01)
- 28) 山田克美, 仲道治郎, 佐藤馨, 安永和史, 大尾岳史, 松村晶. 鉄と鋼. 2012, vol. 98, p. 469-475.
- 29) 安原久雄, 佐藤馨, 田路勇樹, 大沼正人, 鈴木淳市, 友田陽. 鉄と鋼. 2010, vol. 96, p. 545-549.
- 30) 小松原道郎. 波紋 (日本中性子科学会誌). 2009, vol. 19, p. 246-250.
- 31) 仲道治郎, 佐藤馨, 末吉仁. JFE 技報. 2016, no. 37, p. 26-30.
- 32) RANS. <http://www.youtube.com/watch?v=VjGGz-b8noQ>. <http://news.mynavi.jp/news/2013/09/09/231/>. (参照 2015-08-01)
- 33) 藤田尚行, 後藤國宏, 近内秀文. JFE 技報. 2016, no. 37, p. 65-69.
- 34) 寺尾星明, 桜井雅彦, 和田雷太, 仲道治郎. JFE 技報. 2016, no. 37, p. 60-64.
- 35) 大森滋和, 島内優, 池本祥. JFE 技報. 2016, no. 37, p. 76-79.
- 36) 猪瀬明, 北原保子, 池本祥, 橋本哲. JFE 技報. 2016, no. 37, p. 80-84.
- 37) 山下孝子, 田路勇樹, 北原保子. JFE 技報. 2016, no. 37, p. 22-25.
- 38) 田中裕二, 城代哲史, 仲道治郎. JFE 技報. 2016, no. 37, p. 31-36.



佐藤 馨