

放射光を用いた金属材料熱処理過程の その場解析

In-situ Analysis of Heat-Treatment Process of Metallic Materials by Synchrotron Radiation

徳田 一弥*
Kazuya Tokuda

後藤 和宏
Kazuhiro Goto

山口 浩司
Koji Yamaguchi

電線用の銅線やアルミ線等では、熱処理の温度や時間等の製造条件が特性に大きな影響を与える。当社ではこのような製造条件最適化の強力なツールとして、高い透過能を持つ高強度な放射光X線を用いたその場測定技術を開発してきた。本技術は高効率な製造条件最適化への活用が期待されるが、限られた測定機会や、膨大なデータ処理の点で課題があり、実際の活用は限定的であった。そこで本報告では、当社が保有する住友電工ビームラインに複数の環境制御ステージを導入して測定までの時間を短縮すると共に、大量のデータを測定と並行して自動解析する新たなプログラムを作成することで、解析時間の短縮を実現した結果について述べる。これらの設備、プログラムを用いて銅及び銅合金の熱処理工程を模擬したその場測定を行い、温度変化に伴う軟化挙動の違いを短時間で解析できることを確認した。

The properties of electric wires made of copper and aluminum are largely affected by the temperature and time of heat treatment. In order to optimize heat-treatment conditions, we have developed an in-situ measurement technique that uses synchrotron X-rays, which have high transparency and intensity. While this technique is expected to improve operation speed and efficiency, its application to actual operation has been limited due to the few opportunities for measurement and the time required for data analysis. In this paper, we report new environmental control systems at the SAGA-LS synchrotron beamline and a newly developed program for the automatic analysis of large amounts of data. We have confirmed that the in-situ measurement of copper and copper alloys is possible and the difference in softening behavior can be analyzed in a short time.

キーワード：放射光、その場測定、X線回折

1. 緒 言

電線用の銅線やアルミ線、構造材料用の鋼線等では、導電率や強度、加工性等の特性に対する顧客要求が年々高度化、多様化している。これに応えるべく、当社では絶え間ない材料開発とプロセス最適化を行っている。例えば電線用の金属線では、図1の通り、鑄造後の太い径からスタートして、製品として出荷する細い線径に至るまで、複数の加工プロセスが存在している。その過程で熱処理を複数回行い、強度や導電率を調整する。ここで熱処理条件を最適化して所望の製品特性を満たすには、熱処理や加工の履歴が異なる試料を、金属組織や結晶構造等の観点で詳細に分析し、改善すべき条件を見極める必要がある。しかしこのような分析で捉えているのは、基本的には材料のプロセス「後」の姿であり、プロセス「中」の姿は複数の系統的な分析を通じて推測するしかない。このため、このような試作及び評価サイクルを複数回繰り返すことも少なくなく、多くの時間やコストが必要となる場合があった。

そこで我々は、プロセス「中」の材料の挙動を直接的に分析することで、通常より短期間に、高効率な製造条件最適化を実現することを目指して、試料に加熱や外力負荷を加えながら、プロセスを模擬した測定を行う「その場測定」技術の開発に取り組んできた。この技術は電子顕微鏡や、実験室のX線回折装置でも可能であるが、今回は特に、加

速器を光源としたX線である放射光^{*1}の活用例について報告する。放射光は実験室装置と比較して、高強度で高い透過能を持つX線が使用可能なことから、環境制御ステージ越しに、短い時間ステップで連続的に測定することが可能であり、当社でも、超電導線材⁽¹⁾や燃料電池用触媒⁽²⁾等に放射光その場測定技術を適用し、製造条件最適化に活用してきた。

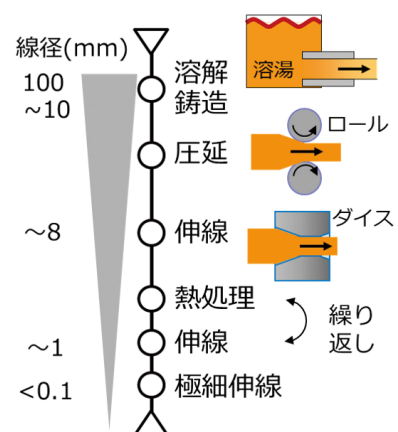


図1 金属線の製造プロセス例

これらはSPring-8^{*2}や九州シンクロトロン光研究センター^{*3}の共用ビームラインを用いて実施してきたが、共用設備であるための課題として、その場測定に限らず、分析ニーズが生じてから実際に測定できるまでには例えば数か月以上の期間が必要であった。そこで当社では放射光分析を日常的に活用するために住友電工ビームライン^{*4}を設置し、2016年11月から稼働させている。このビームラインに金属材料熱処理過程を模擬可能な「環境制御ステージ」を導入することで、安全審査が済んだ試料であれば最短翌日にもその場測定を実施可能な体制を構築してきた。しかし短時間ステップで実施するその場測定ではデータ量が膨大になる場合が多く、測定を終えてから解析が数週間に及ぶことも珍しくなかった。

そこで本報告では、住友電工ビームラインで実施した大量のその場測定データを、測定と並行して処理する新たな解析プログラムを作成し、短時間で解析可能とした内容について紹介する。

2. 住友電工ビームラインと環境制御ステージ

住友電工ビームラインの詳細なスペックは既報⁽³⁾のため割愛するが、X線の光子エネルギーとして、2 keV以上をカバーする硬X線ビームライン (BL16) と2 keV以下をカバーする軟X線ビームライン (BL17) からなり、多様な分析手法を可能としている。その場測定では透過能の高い硬X線の利用が有効であるため、硬X線ビームラインで可能なX線回折、X線吸収、X線小角散乱の3手法に対応可能な環境制御ステージを整備した。

図2に整備した試料環境制御ステージの対応領域を示す。Linkam社製であり、-190℃から600℃までの機種と室温から1500℃までの機種で幅広い温度領域をカバーして、高精度の温度制御と実測値の出力を可能としている。AlやCuの融点や、Feの相変態点をカバーしており、これらよりも低温側で行われる、様々な熱処理プロセスを模擬することが可能である。また、その場測定は製造プロセスのみならず、実使用環境における劣化解析等にも活用可能であり、冷却側にも対応している。本稿では、X線回折を用いた加熱プロセスに焦点を絞って報告する。

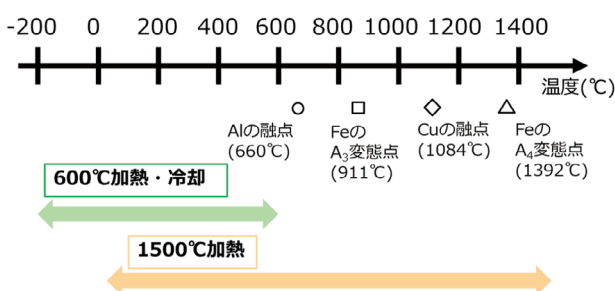


図2 環境制御ステージの対応領域

3. その場X線回折データの解析高速化

X線回折法は原子面による回折現象を利用して、結晶欠陥や配向等、製品の強度特性に関わる原子スケールの情報を定量的に評価できる手法であり^{(4),(5)}、熱処理プロセス最適化を含めた金属材料の解析に欠かせないツールの一つである。具体的には、X線回折で得られるピークをフィッティングによって定量的に解析することで、ピーク位置からは格子定数が、ピーク面積からは複数物質の存在比率や結晶配向が、ピーク幅 (半価幅あるいは積分幅) からは不均一歪や結晶子サイズといった情報が解析可能である。X線回折は実験室の装置でも可能な手法であるが、実験室では数十分から1時間程度の測定時間がかかるのに対して、九州シンクロトロン光研究センターの放射光を用いることで高角度分解能、短時間 (例えば数秒) の測定が可能である。例えば1秒以下等、より短時間ステップでの測定が必要な場合はより高強度なX線を利用できるSPring-8に環境制御ステージを持ち込むことで実施可能である。

3-1 実験セットアップ

図3に典型的なセットアップを示す。試料を穴が空いたヒーターに押し当てるように設置し、放射光X線を穴越しに照射し、散乱されたX線を二次元検出器で検出する。

二次元検出器は多数の画素で構成されるX線検出器であり、複数の回折線を同時に検出することで、短い測定時間でも十分な信号を得ることが可能である。その反面、例えば1点1秒のその場測定を1時間繰り返した場合、二次元検出器の画像が3600枚の膨大な枚数生成され、このデータ解析が課題となる。

3-2 データ解析の手順

データ解析は、

- ① 二次元検出器の画像データを、一次元データ (強度 vs 回折角) に変換
- ② 一次元データをピークフィッティング
- ③ 得られたフィッティングパラメータから物理量を計算
- ④ 実測温度データと比較

の4つの手順で構成される。これらは従来別々のソフトウェアで実施する手間がかかる作業であり、1測定あたり約1時

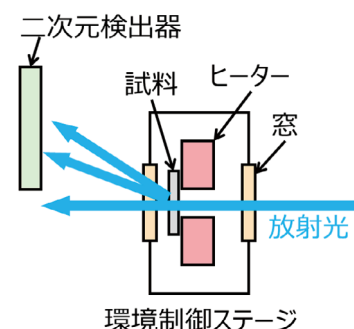
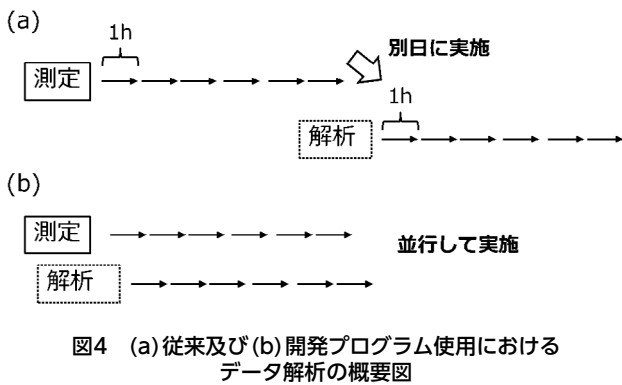


図3 その場X線回折実験のセットアップ



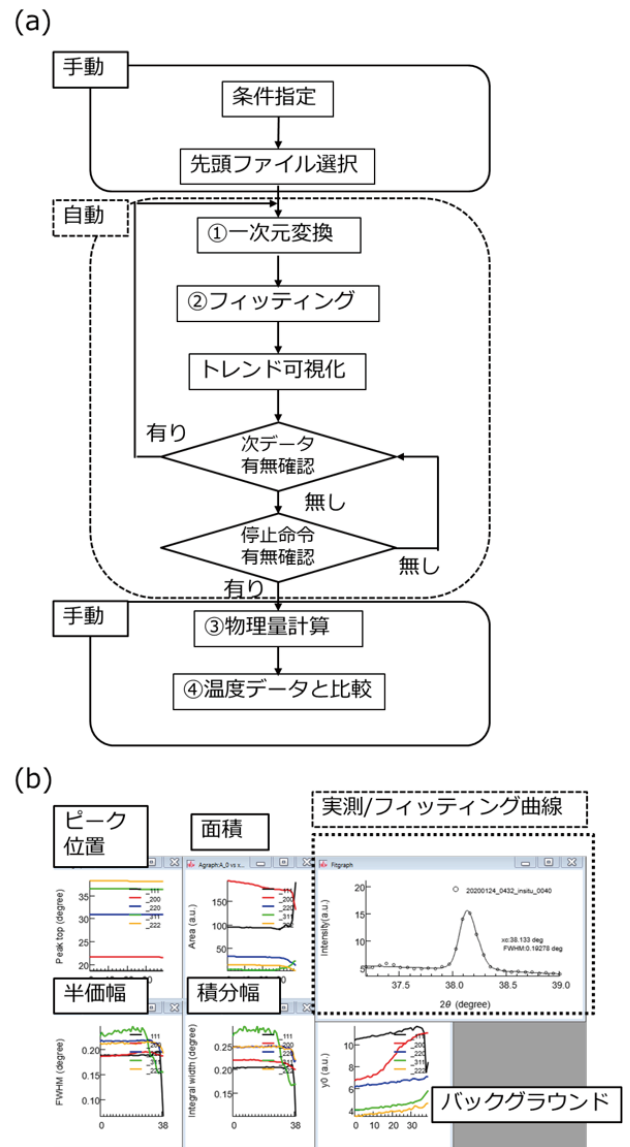
間を要していた。そのため図4 (a)のように、例えば1日に6回のその場測定を行う場合は、1時間×6回の実験で得られる2万枚以上のデータを当日に処理することは困難で、多くの場合測定と別の日に実施せざるを得ず、まとまった時間が確保できない場合には全ての解析を終えるまでに数週間を要することもあった。

3-3 自動データ解析プログラム

そこでこれらを簡便に行えるプログラムを開発した。ポイントは図4 (b)の通り、測定と「並行して」データ処理を行うことである。まず、①から④の動作を、一つのプログラムで実施可能とした。解析プログラムは、Wavemetrics社の解析ソフトウェアIgor Pro 8で作成した。ここで、①の次元変換では分割ヒストグラム法⁽⁶⁾を採用した。②のピークフィッティングではガウス関数やローレンツ関数の他、それらの混合である擬Voigt関数や、非対称形状に適用可能なTorayaの分割擬Voigt関数⁽⁷⁾を選択可能とした。

開発プログラムでは、図5 (a)に示すように、次元変換に必要なパラメータ（検出器-試料間距離等）、ピーク関数の種類、フィッティング範囲（任意の数を設定可能）を入力の上で、連番形式で出力される先頭の二次元検出器データファイルを選択する。それ以降、ソフトウェアは以降のファイルの生成状況を常に監視し、新たなファイルが生成すると①と②が自動的に実行される。処理に必要な時間は1つのデータあたり0.5秒以下であり、露光時間1秒の測定であっても追従して解析可能である。実測データとそれに対応するフィッティング曲線や、フィッティングで得られるピーク位置やピーク面積、半価幅や積分幅等のパラメータ変化のトレンドは、図5 (b)のようにGUI上にリアルタイムで表示される。このため、変化の傾向を見ながら現象の解釈を行い、それを当日中の昇温条件にフィードバックする、といった使い方も可能である。以上により①②は測定終了とほぼ同時に完了するが、その後数クリックの手動操作で、③と④が連続的に実行可能としている。このため、測定終了後約5分以内の短時間で解析が完了する。

なお系によっては、自動フィッティングにおいて、当初想定しない場所へのピークの出現や、隣接しすぎて自動では分離困難なピークが存在することもある。このような場



合は手動で②のフィッティングが必要となるが、比較的簡便な操作で実施可能としている。

4. 銅の熱処理工程模擬

実際の実験データとして、銅の熱処理工程を模擬した例について紹介する。今回は、環境制御ステージ及び自動データ解析プログラムの動作確認を目的として、標準的な銅及び銅合金を試料に用いた。具体的には、0.05 mm厚の純銅（純度4N）と0.07 mm厚のCu-Fe合金（Feを9 wt%含有）の比較を実施した。

4-1 実験条件

X線の光子エネルギーは18.0 keV（波長：0.0689 nmに相当）に設定した。検出器はDectris製PILATUS 100Kを用いた。長手方向を鉛直方向に、光軸に対して垂直に配置

した。検出器と試料間距離は標準試料のCeO₂ (NIST SRM 674a) を用いて校正した結果、148.1 mmであった。測定間隔は10秒としている。実験には最高温度600℃の環境制御ステージで行った。窒素ガスをフローしながら30℃/minの速度で室温から600℃まで昇温した。

4-2 X線回折プロファイルの傾向比較

図6は2試料で得た各時間におけるX線回折プロファイルのコンター図である。横軸は回折角2θ、縦軸は時間であり、各点の回折強度を明暗で示している。図6(a)の純銅では、fcc構造の111、200、220、311、222の回折線が同時に観測できている。400秒付近では、各指数の明暗で示される回折強度比が大きく変化しており、強度特性に強い影響を与える結晶配向性の変化が起こっていることがわかる。次に図6(b)のCu-Fe合金では、fcc構造のCuに加えてbcc構造のFeも析出成分として検出されている。強度比の変化は見た目では判別困難で、少なくとも純銅より穏やかであることがわかる。

図7は220回折線を200秒おきに抜粋して示したものである。時間が経過するとそれぞれの回折線は低角にシフトしている。これは熱膨張でそれぞれの面間隔dが大きくなることに伴い、Braggの法則 $2d\sin\theta = \lambda$ (λ : X線波長) に従って回折角が小さくなったものである。

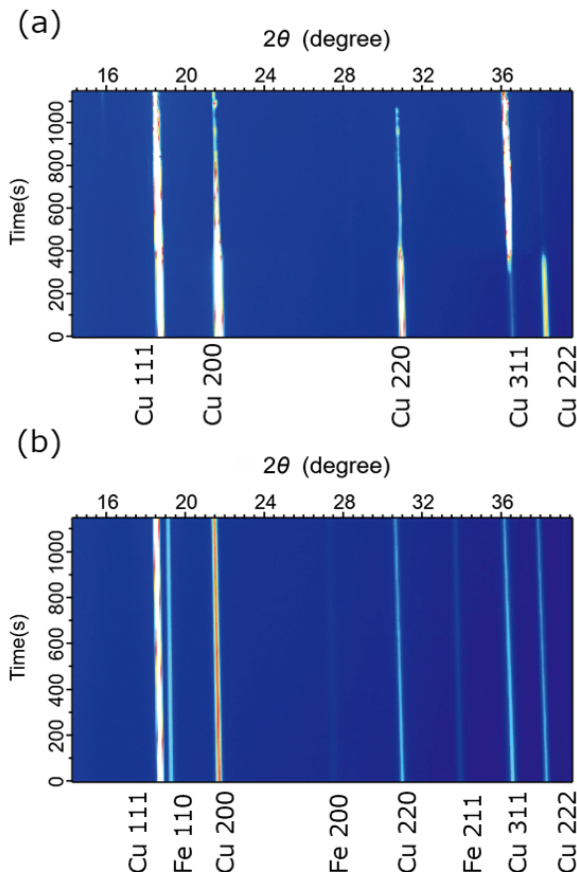


図6 (a)純銅及び(b)Cu-Fe合金の回折位置及び強度の経時変化

4-3 自動データ解析を活用した定量解析

図7で代表例を示したピーク形状変化を定量解析するために、前述の自動フィッティングを用いて、図8の通り解析したパラメータと温度プロファイルの比較を行った。なおこれらのグラフは2つの測定終了後、10分以内に得たものであり、自動データ解析による短時間化効果を確認できた。

図8(a)はピーク位置であり、Cu-Fe合金では一定速度の温度上昇に対応して、一定の変化量で低角にシフトしていることがわかる。一方で純銅でも400秒付近(200℃)までは一定の変化であるものの、それ以降では概ね低角に変化しつつも、不規則な挙動を示している。図8(b)は220ピークの積分幅であり、Cu-Fe合金では600秒付近(350℃)からゆるやかに変化して不均一歪の減少及び結晶子サイズの増加を示す一方で、純銅では400秒以降では減少方向ではあるが不規則な変化が起こっている。純銅で見られるこのような不規則な変化は、結晶が粗大化した結果、X線ビーム照射領域に含まれる結晶の数が少なくなる、いわゆる粒子統計が悪化した結果であると考えられる。

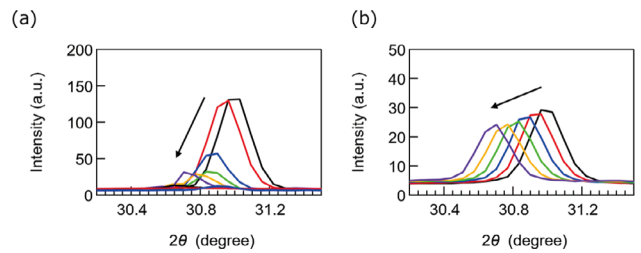


図7 (a)純銅及び(b)Cu-Fe合金の220回折線の経時変化

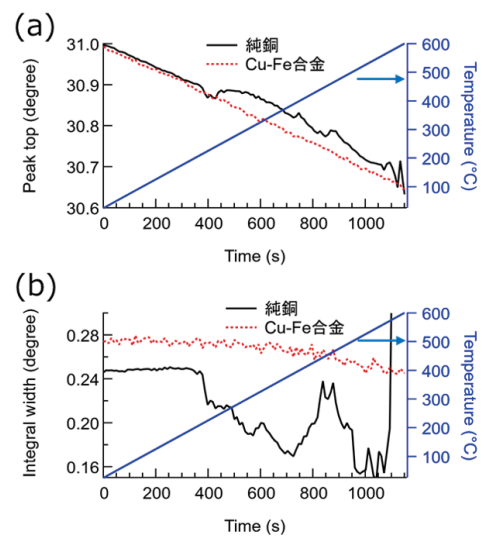


図8 純銅及びCu-Fe合金220回折線の(a)ピーク位置及び(b)積分幅の経時変化

4-4 考察

図6において、400秒(200℃)以降において強度比が大きく変化していることと併せて、純銅ではこれらの温度で再結晶(元の粒と方位関係の異なる、低欠陥の粒の成長)が起こっているものと考えられる。一方でCu-Fe合金ではこのような、強度比変化を伴う不規則な変化は起こっていないことから、600秒(350℃)以降で、ゆるやかな回復(欠陥減少)が起こっていると考えられる。これらはCu-Fe合金における析出Feが粒界のピン止めとして作用した結果と考えられる。

このように、熱処理「中」における挙動の違いを時間及び温度の関数として捉えられるのは放射光その場測定ならではの結果であり、組成や加工履歴によって異なる、軟化温度及び時間の決定に重要な情報として活用可能である。

5. 結 言

本報告では、装置導入及び解析プログラムの開発によって、放射光その場測定を、ニーズが生じてから短期間の実施することが可能とした点について述べた。今回は加熱のみに焦点を当てたが、引張などのその場測定についても開発に取り組んでおり⁽⁶⁾、多様化と高度化を進めている。これらも含めて、今回実現できた測定時間及び解析時間の短縮は、短期間に、高効率に製造条件最適化を進める上で重要であり、今後活用を進めていく。

6. 謝 辞

本実験は佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターに設置した住友電工ビームラインBL16(課題番号SEI2019C-012)にて実施しました。施設関係各位に感謝申し上げます。

用語集

※1 放射光

加速器で光速に近い速さで運動する電子の軌道を電磁石で曲げることで接線方向に発生する、極めて強い白色電磁波。

※2 SPring-8

Super Photon ring-8 GeVの略で、兵庫県佐用郡にある、蓄積電子エネルギー8 GeVの世界最大級の大型放射光施設。1997年10月供用開始。

※3 佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター

佐賀県が鳥栖市に設置し、(公財)佐賀県産業振興機構が運営している、蓄積電子エネルギーが1.4 GeVの放射光施設。2006年2月供用開始。

※4 住友電工ビームライン

当社が佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター内に設置したビームライン(実験ステーション)。2016年11月より稼働。2本のビームラインで年間約3000時間の放射光分析を実施中。

参 考 文 献

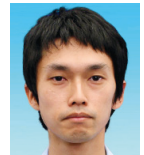
- (1) 飯原順次、山口浩司、松本純一、斎藤吉広、山崎浩平、山出哲、加藤武志、菊地昌志、綾井直樹、佐藤真直、「SPring-8を利用したBi系超電導線材の焼成反応解析技術開発」、SEIテクニカルレビュー第172号、pp 66-70 (2008)
- (2) 上村重明、飯原順次、富永愛子、斎藤吉広、平岩千尋、真嶋正利、「中温型燃料電池用燃料極触媒のその場XAFS解析」、SEIテクニカルレビュー第187号、pp 96-101 (2015)
- (3) 山口浩司、飯原順次、上村重明、斎藤吉広、「放射光分析用住友電工ビームライン」、SEIテクニカルレビュー第192号、pp 143-148 (2018)
- (4) B. D. カリティ 著、松村源太郎 訳、X線回折要論、アグネ (1980)
- (5) 早稲田嘉夫、松原英一郎、X線構造解析—原子の配列を決める、内田老鶴圃 (1998)
- (6) 藤久裕司、高圧力の科学と技術 15、29 (2005)
- (7) H. Toraya, J. Appl. Crystallogr. 23, 485 (1990)
- (8) 徳田一弥、後藤和宏、桑原鉄也、佐藤一成、「高エネルギー対応二次元検出器を用いた銅板の変形挙動解析」、SPring-8/SACLA利用研究成果集 Volume 8、pp 427-431 (2020)

執 筆 者

徳田 一弥* : 解析技術研究センター



後藤 和宏 : 解析技術研究センター
グループ長補佐



山口 浩司 : 解析技術研究センター 主幹
博士 (工学)



*主執筆者