

## 特集：材料組織・特性の予測と計測

ページ

- 1 (巻頭言) 「材料組織・特性の予測と計測」特集の発刊にあたって 坂本浩一
- 3 (論文) 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 森田晋也
- 8 (論文) 均質化弾塑性FEMによるDual-phase鋼のマルチスケール強度解析 黒澤瑛介
- 13 (技術資料) 7000系アルミニウム合金製押出部材の熱処理工程を考慮した残留応力予測技術 細井寛哲
- 19 (解説) 鋳鉄鋳物部品の硬度予測技術  
堤 一之・沖田圭介・高川優作・椿 翔太・西本圭佑
- 24 (論文) 理想化陽解法FEMによる片面突合せ溶接時の高温割れおよび変形解析  
三輪剛士・山崎 圭・西原健作・柴原正和
- 31 (論文) 鋼板溶接熱影響部の相変態モデル構築とじん性予測  
井元雅弘・岡崎喜臣・栗飯原周二・糟谷 正
- 37 (技術資料) 計測インフォマティクスの紹介 世木 隆
- 41 (技術資料) 人工ニューラルネットワークを用いたリチウムイオン電池電極の最適メソスケール構造探索  
山中拓己・高岸洋一・山上達也
- 48 (論文) 機械学習・深層学習を用いたデータ駆動型バッテリー劣化予測技術  
高岸洋一・山上達也
- 53 (論文) 軟X線発光分光を用いた残留オーステナイト中固溶炭素分析技術 日野 綾・山田敬子
- 58 (論文) 鋼材中の粒界偏析微量元素定量に向けたSTEM-EDS分析における $\zeta$ 因子測定技術  
山田敬子・村田祐也・林 和志・原 徹
- 64 (論文) 高強度鋼のスケールおよびめっき層の高温反応挙動のその場測定  
大友亮介・山田遥平・北原 周
- 70 (論文) 高炭素鋼線材の用途高度化に向けた微細TiN介在物評価技術  
杉谷 崇・竹田敦彦・酒道武浩・太田裕己・島本正樹・武田佳紀
- 76 神戸製鋼技報掲載 材料組織・特性の予測と計測関連文献一覧表 (Vol.61, No.1 ~ Vol.70, No.2)

《FEATURE》 Prediction and measurement of microstructures and properties in materials

- 1 Prediction and Measurement Technologies for Material Structures and Properties in Kobe Steel Group  
Dr. Koichi SAKAMOTO
- 3 First-principles Calculations on Co-segregation of P and Transition Metal Elements at Fe Grain Boundaries  
Shinya MORITA
- 8 Multiscale Elasto-plastic Finite Element Analysis of Dual-phase Steel Based on Homogenization Method  
Dr. Eisuke KUROSAWA
- 13 Technology for Predicting Residual Stress in Extruded Members of 7000 series Aluminum alloy Considering Heat Treatment Process  
Hiroaki HOSOI
- 19 Technology for Predicting Hardness of Cast Iron Parts  
Kazuyuki TSUTSUMI · Dr. Keisuke OKITA · Yusaku TAKAGAWA · Shota TSUBAKI · Keisuke NISHIMOTO
- 24 Analysis of Hot Crack and Welding Deformation during One-side Butt Welding Using Idealized Explicit FEM  
Tsuyoshi MIWA · Dr. Kei YAMAZAKI · Kensaku NISHIHARA · Dr. Masakazu SHIBAHARA
- 31 Construction of Phase Transformation Model for Heat-affected Zone of Steel Plate Welds and Toughness Prediction  
Masahiro INOMOTO · Yoshitomi OKAZAKI · Dr. Shuji AIHARA · Dr. Tadashi KASUYA
- 37 Introduction to Measurement Informatics  
Dr. Takashi SEGI
- 41 Optimal Design of Mesoscale Structure for Li-ion Battery Electrode Using Artificial Neural Networks  
Takumi YAMANAKA · Dr. Yoichi TAKAGISHI · Dr. Tatsuya YAMAUE
- 48 Battery Degradation Modeling Based on FIB-SEM Image Features Extracted by Deep Neural Network  
Dr. Yoichi TAKAGISHI · Dr. Tatsuya YAMAUE
- 53 Technology for Analyzing Solute Carbon in Retained Austenite Using Soft X-ray Emission Spectroscopy  
Dr. Aya HINO · Keiko YAMADA
- 58 Zeta-factor Determination for Quantification of Grain Boundary Segregation of Trace Elements in Steel by STEM-EDS  
Keiko YAMADA · Dr. Yuya MURATA · Dr. Kazushi HAYASHI · Dr. Toru HARA
- 64 In-situ Measurement of High-temperature Reaction Behavior of Scale and Zinc Coating Layer on High-strength Steel  
Ryosuke OTOMO · Yohei YAMADA · Dr. Amane KITAHARA
- 70 Technology of Evaluating Minute TiN Inclusions in High-carbon Steel Wire Rod for Advanced Applications  
Takashi SUGITANI · Atsuhiko TAKEDA · Takehiro SHUDO · Dr. Hiroki OTA · Masaki SHIMAMOTO · Yoshiki TAKEDA
- 76 Papers on Advanced Technologies for Prediction and measurement of microstructures and properties in materials in R&D Kobe Steel Engineering Reports (Vol.61, No. 1 ~Vol.70, No. 2)

(巻頭言)

## 「材料組織・特性の予測と計測」特集の発刊にあたって

坂本浩一 (工学博士)

執行役員 鉄鋼アルミ事業部門

### Prediction and Measurement Technologies for Material Structures and Properties in Kobe Steel Group

Dr. Koichi SAKAMOTO



#### 1. 素材産業を取り巻く環境変化

日本の素材産業は、自動車や電子部品向けを中心に構造材から機能材に至るまで高シェア製品を有し、その高い技術力を源泉に強い産業競争力を有してきた。しかしながら、新興国の技術レベルの急速な向上とそのコスト競争力により、製品がコモディティ化・安価化しており、競争力低下が顕在化しつつある。

また、気候変動・環境問題に対応した持続可能性社会への意識の高まりから、カーボンニュートラルやサーキュラーエコノミーの潮流が加速しており、単に素材・部材製品としての品質・機能だけでなく、その製造から廃棄までのライフサイクル全体の環境負荷低減にも注目が集まりつつある。加えて、デジタル化の飛躍的進展により、「ものづくり」のあり方も大きく変容しつつあり、少子・高齢化、人口減少による内需減少、さらにコロナ禍もあいまって、大きな構造変化が起きつつある。

このような環境変化により、お客様が素材や部材に求めるニーズは、さらに多様化・複雑化・高度化するとともに、新技術、新製品の開発競争も激化し、開発期間や製品ライフサイクルはより一層短縮化する傾向にある。

このような激しい変化にどのように対応していくかは、当社グループが直面している経営課題でもある。内需減少・外需伸長に向けた事業体制を整えながら、ソリューション提案力を磨き、社会的要請や産業構造の変化に迅速に対応することが重要である。その一つが当社素材系事業の基盤強化であり、それはすなわち「ものづくり力」の強化であり、材料設計力、材料開発力の強化でもある。

#### 2. 素材系事業における「材料組織・特性の予測と計測」の意義

当社素材系事業においては、鋼材、アルミ板、鋳鍛鋼品、アルミ鋳鍛品、チタン材、アルミ押出材、サスペンション、銅板、鉄粉、溶接材料などの分野において、特徴ある製品メニューを開発・上市し、その生産技術、利用技術の開発も含めて競争力を維持してきた。今後は、多様化・複雑化・高度化するニーズにより短期間で応え、お客様の製品の競争力強化に寄与し、社会課題の解決に貢献する必要がある。そのためには、材料の本質に関わる深い理解に基づいた材料設計力・材料開発力の強化と開発期間の短縮が課題となる。これまでの経験やノウハウをベースに仮説を立て、実験検証、実機検証、工程化を進める開発手法だけでは、お客様が求める画期的な特性向上は難しくなっている。また、従来の開発手法は多大な時間と費用を要することになるため、抜本的な対策が必要である。

この課題に対する解決策の一つが、計算材料科学に基づく「材料組織・特性の予測」である。計算材料科学は、

理論やデータに基づいた材料設計の基盤技術であり、物性の本質的理解、新たな特性の発現や特性向上策の探索、従来の試行錯誤法に代わる効率的な材料開発への貢献が期待できる技術である。

金属材料は微量元素の添加や製造プロセス、お客様での最終製品への加工プロセスにより特性が変化する。この特性変化こそが幅広いニーズに対応できる源泉であり、ニーズの変化に応じて新たな材料開発が求められる理由でもある。この特性変化はおおむね材料の組織構造に基づいており、どのような組織構造にすれば所望の特性を発現できるかを探索し、これをどのように造り込むかを予測・制御することがポイントになる。

#### 3. 「材料組織・特性の予測と計測」における近年の進歩

計算材料科学は演繹的なアプローチであり、対象となる物質のサイズと現象の時間スケールにより分類される。ミクロ計算としては、原子1つ1つをモデリングし、原子周りの電子状態から各種物性を計算する第一原理計算、原子間に働く相互作用を近似して数万原子規模の原子集団の運動を扱う分子動力学法 (MD) やモンテカルロシミュレーション (MC) がある。これら粒子系の計算に対して、実用部品形状において塑性変形や温度履歴を評価できる有限要素法 (FEM)、ミクロとマクロをつなぐメソスケール領域でのフェーズフィールド法 (PFM)、結晶塑性解析など連続体系の計算手法が近年盛んに活用されている。

いっぽう、近年はデジタル技術の革新により、計算材料科学はデータサイエンスと呼ばれる技術へと急速にシフトしている。マテリアルズインフォマティクス (MI) は系統的に蓄積されたデータから材料特性と組織・構造との相関関係を帰納的に抽出し、新たな材料設計指針とするものであり、材料科学と情報科学の融合領域である。本手法により、特性予測が極めて迅速に行えるため、組織と特性の関係を把握するための手段として急速に開発や応用が進んでいる。競争力の源泉は良質データの大量蓄積にあるため、金属組織の画像解析にも機械学習や人工知能が活用され、画像の特徴量を同定する取り組みも進んでいる。データをめぐる覇権争いが激化している分野でもある。

また、特性を支配する組織構造因子が未明の分野では、それが何であるかの知見獲得が競争力の源泉となる。したがって、これまで観察できなかった状態や現象を「計測」する必要があり、従来の走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡観察から、より高分解能を求めて、放射光を用いた高輝度X線、高い透過性を有する中性子線、これらを用いたその場観察の開発や活用が進んでいる。

本特集号では、これらの最新の取り組みについて紹介

する。

#### 4. 「材料組織・特性の予測と計測」の今後の方向性

2014年から開始された内閣府のプロジェクト（戦略的イノベーション創造プログラム）では、「マテリアルズインテグレーション」構築の取組みが進められている。マテリアルズインテグレーションとは、材料工学を主体に、理論、実験、シミュレーション等の計算科学手法、データベース、マテリアルズインフォマティクスなどの情報科学を自由に組み合わせるとともに、不足している知見を俯瞰し、材料使用時のパフォーマンスを知るためのツールである。材料や部材の研究開発時間の大幅短縮に寄与するとともに、物質・材料・構造・組織・パフォーマンスの様々なレベルでの関連性を知ることができ、製造や品質工程設計にも活用できるツールとなる。当社も同プロジェクトに参画しているが、このような理論、計算科学手法、システム、データベースなどの進化する

技術については産学協同プロジェクトなどを活用して遅滞なく取り込みを図っていかなくてはならない。競争力の源泉となるデータについては、既に蓄積しているデータは最大限活用するとともに、新たに必要となるデータは自ら獲得して、技術を磨き、提案力を強化していく方向性が求められる。

#### 5. まとめ

当社グループでは、課題を解決する技術を融合し、ソリューション提案力を磨き、社会的要請や産業構造の変化に迅速に対応することにより、お客様や社会にとって「かけがえのない存在」としてあり続けるとともに、「安全・安心で豊かな暮らしの中で、今と未来の人々が夢や希望を叶えられる世界」を目指している。当社グループの素材系事業においては、材料開発における最新技術を取り込みながら、自らが得意とする素材・部材を中心に、材料設計力、材料開発力を強化していく所存である。

(論文)

# 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

森田晋也\*<sup>1</sup>

## First-principles Calculations on Co-segregation of P and Transition Metal Elements at Fe Grain Boundaries

Shinya MORITA

### 要旨

FeΣ3(111)粒界モデルを用いた第一原理計算により、鉄鋼材料中に含まれるPの粒界偏析や粒界脆化（ぜいか）に及ぼす遷移金属元素Cr, Mn, Moの影響を調べた。共偏析したCr, Mn, MoはFe粒界にてPと斥力相互作用を示し、P原子との距離が短いほど斥力相互作用は強くなることが分かった。Pの粒界偏析エネルギーと比べて相互作用は小さいため、Pの偏析挙動に与える影響は小さい。しかしながら、Moは粒界に偏析すると粒界結合エネルギーを増加させることから、Pによる粒界脆化を抑制する効果が期待される。

### Abstract

The first-principles (ab-initio) calculations based on the FeΣ3(111) grain boundary model have been used to study the effects of transition metal elements, Cr, Mn, and Mo, on the grain-boundary co-segregation and of P contained in the steel and on the grain-boundary embrittlement. It has been found that Cr, Mn, and Mo indicate repulsive interactions with P at the grain boundaries of Fe and that the shorter the distance to the P atom, the stronger the repulsive interactions become. The interactions have turned out to be small relative to the grain-boundary segregation energy of P, causing only a small effect on the segregation behavior of P. However, Mo, when segregated on the grain boundaries, increases the binding energy of the grain boundaries, and is expected to suppress the grain-boundary embrittlement due to P.

### 検索用キーワード

第一原理計算, 粒界偏析, 粒界共偏析, 粒界脆化

ま え が き = 鉄鋼材料において結晶粒界は脆性(ぜいせい)破壊を起こしやすい。とくに、PやSなどの不純物元素が結晶粒界に偏析することによって粒界が脆化し、材料強度や延性の低下を引き起こすことはよく知られている。粒界偏析が原因の脆化現象として、低合金鋼の低温焼戻し脆性<sup>1)</sup>やNi鋼材のS偏析による粒界割れ<sup>2)</sup>、溶接における高温割れ<sup>3)</sup>などがある。粒界偏析の制御はさまざまな機械構造材料において重要な課題である。

粒界脆化を抑制するには鋼中のPやSなどの粒界脆化元素を極限まで低減するだけでなく、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。また、CrやMoは、炭化物形成によってCの粒界偏析量の減少をもたらしてP偏析を助長する。このように、合金元素はさまざまな要因によってPの粒界偏析に影響を及ぼす。

一定量のMoは粒界強化作用があり、粒界脆性遷移温度を低下させることが報告されている<sup>4)~7)</sup>。複数元素が粒界に偏析する場合、安定なサイト(原子位置)を奪い合うサイトコンペティションや原子間相互作用によって粒界偏析量に影響を与えることが考えられる。しかし実際には、鋼中のPやS、遷移金属元素は炭化物や合金化合物を形成し、粒界偏析に寄与する固溶量に影響を与える。このため、原子間相互作用がPやSなどの脆化元素

の粒界偏析に及ぼす影響を定量的に考察することは難しい。

いっぽう、第一原理計算を用いることによって原子間の相互作用を解析することができ、粒界共偏析に関するメカニズムの考察が可能となる。したがって、今後の高強度材料開発の指針が得られると考えられる。第一原理計算による粒界偏析に関する研究は鉄鋼材料においても行われており、粒界偏析エネルギーや粒界結合エネルギーなどの指標を用いることによって偏析傾向や粒界強度への影響が考察されている<sup>8)~10)</sup>。例えば、山口らはbcc鉄のΣ3(111)粒界をモデルにPなどの軽元素の粒界偏析を調べており、粒界凝集エネルギーが延性脆性遷移温度と相関することを明らかにしている<sup>8)</sup>。

しかしながら、実材料を想定した遷移金属元素との共偏析まで考慮した報告はない。そこで本稿では、鉄鋼材料の強化などの目的で広く用いられる遷移金属元素Cr, Mn, MoがPの粒界偏析に与える影響や粒界強度に対する影響を第一原理計算を用いて調べた。

### 1. 計算方法

第一原理計算を用いて結晶粒界を計算するにあたり、対称性のよいbcc-FeΣ3(111)粒界モデル(原子数76個)を用いた。粒界モデルを図1に示す。中心部が粒界で

\*<sup>1</sup> 技術開発本部 応用物理研究所

あり、上下表面側は真空層を設け、3軸いずれも周期境界条件である。本モデルにて計算した粒界エネルギーは $1.23 \text{ J/m}^2$ であり、ランダム粒界に近い $\Sigma 27(552)$ 粒界エネルギー $1.48 \text{ J/m}^2$ <sup>11)</sup>に近い。このことから、 $\Sigma 3$ 粒界における粒界偏析傾向は他のランダム粒界にも適用可能と思われる。

粒界偏析サイトは図中に示す0~3番とし、この位置に添加元素P, Cr, Mn, Moを配置した。共偏析計算時はサイト0~3にそれぞれPと遷移金属元素X(以下、Cr, Mn, Moのいずれかの元素をXという)を1個ずつ配置し、合計 $4 \times 4 = 16$ とおりの配置で計算を行った。添加元素の粒界偏析エネルギーは粒界偏析時と粒内固溶時のエネルギー差に相当するため、式(1)から算出した。

$$E_{\text{seg}}^{\text{gb}}[X] = E_{\text{gb}}[\text{Fe-X}] + E_{\text{bk}}[\text{Fe}] - \{E_{\text{gb}}[\text{Fe}] + E_{\text{bk}}[\text{Fe-X}] + \mu_{\text{Fe}}\} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $E_{\text{gb}}[\text{Fe-X}]$ ,  $E_{\text{bk}}[\text{Fe-X}]$ ,  $E_{\text{bk}}[\text{Fe}]$ ,  $E_{\text{gb}}[\text{Fe}]$ はそれぞれX原子が粒界偏析した時のFe粒界、X原子が粒内に固溶した時の鉄の結晶、純鉄結晶、純鉄Fe粒界の全エネルギーである。 $\mu_{\text{Fe}}$ はFe原子数を補正するための化学ポテンシャル項である。

P, X原子が共偏析したときのP-X原子間相互作用エネルギー $E_{\text{int}}[P, X]$ と粒界共偏析エネルギー $E_{\text{coseg}}[P, X]$ をそれぞれ式(2), (3)に定義する。

$$E_{\text{int}}[P, X] = E_{\text{gb}}[\text{Fe-P-X}] + E_{\text{gb}}[\text{Fe}] - \{E_{\text{gb}}[\text{Fe-P}] + E_{\text{gb}}[\text{Fe-X}]\} \dots \dots \dots (2)$$

$$E_{\text{coseg}}[P, X] = E_{\text{gb}}[\text{Fe-P-X}] + 2E_{\text{bk}}[\text{Fe}] - \{E_{\text{gb}}[\text{Fe}] + E_{\text{bk}}[\text{Fe-P}] + E_{\text{bk}}[\text{Fe-X}]\} \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 $E_{\text{gb}}[\text{Fe-P-X}]$ はP, X原子を粒界に配置した時のFe粒界の全エネルギーであり、 $E_{\text{int}}[P, X]$ はP, X原子が粒界に共偏析した時と単独偏析した時とのエネルギー差である。また、 $E_{\text{coseg}}[P, X]$ はP, X原子が粒界に共偏析した時と粒内固溶時とのエネルギー差であり、 $E_{\text{coseg}}[P, X]$ が最小になるP, X原子配置が最もとりうる可能性のある原子配置である。

粒界強度に相当する粒界結合エネルギーは粒界エネルギー、表面エネルギーおよび粒界面積Sを用いて式(4)で表される。

$$E_{\text{bind}} = (2E_{\text{surf}} - E_{\text{gb}}) / S \dots \dots \dots (4)$$

第一原理計算は密度汎関数法に基づくVienna Ab initio Simulation Package (VASP) コード<sup>12)</sup>を用い、原子間ポテンシャルにはPerdew-Burke-Ernzerhof (PBE)型のProjector-Augmented-Wave (PAW)ポテンシャル<sup>13)</sup>を使用した。平面波基底関数のカットオフエネルギーは280 eVとし、図1の粒界モデルにおけるk点メッシュはMonkhorst Packの $3 \times 4 \times 1$ とした。また、収束性向上のために0.2 eV幅のMethfessel-Paxtonのsmearing法<sup>14)</sup>を用いた。構造最適化計算については合金原子を配置した後に全原子を緩和し、収束条件を原子間力 $0.02 \text{ eV/\AA}$ 以下とした。

## 2. 計算結果および考察

### 2.1 単独偏析時の粒界偏析エネルギー

各元素の粒界偏析のしやすさを調べるために、P, Cr, Mn, Moの単独偏析時の粒界偏析エネルギーを計算した。その結果を図2(a)~(d)に示す。値が低いほど偏析しやすいことを示している。Pは粒界偏析エネルギーが最も低く、偏析エネルギーはサイト0および2でそれぞれ $-1.0 \text{ eV/atom}$ および $-1.15 \text{ eV/atom}$ であった。CrやMnもPと同様にサイト2が最も安定であり、偏析エネルギーはそれぞれ $-0.19 \text{ eV/atom}$ および $-0.32 \text{ eV/atom}$ であった。これらのなかでMoのみがサイト1が最も安定であり、偏析エネルギーは $-0.41 \text{ eV/atom}$ であった。

結晶粒界では粒内とは異なった原子配置をとる。このため、原子1個が占める空間の体積に相当するポロノイ体積がFe結晶粒内と異なっており、粒界偏析エネルギーはポロノイ体積に強く依存することが知られている<sup>9)</sup>。偏析サイトにおける合金元素のポロノイ体積と偏析エネルギーとの関係を図3に示す。グラフ中の数字は偏析サイトの番号を示す。純鉄粒界におけるポロノイ体積は、サイト0, 1, 2, 3でそれぞれ $10.2, 13.1, 11.1, 12.3 \text{ \AA}^3$ である。

鉄結晶粒内のポロノイ体積が $11.1 \sim 11.3 \text{ \AA}^3$ のP, Cr, Mnはサイト2、ポロノイ体積が $11.7 \text{ \AA}^3$ のMoはサイト1が最も安定であり、添加元素と同程度のポロノイ体積をもつサイトに入りやすい。とくに、母材のFeと原子半径差が大きいPおよびMoは、粒界ではさまざまな原子体積が許容される粒界のほうが安定であるため、粒界偏析エネルギーは低くなる。

### 2.2 共偏析時の粒界偏析エネルギー

つぎにPおよびXを同時に粒界に配置し、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。その結果を図4(a)~(c)に示す。(a)~(c)はP原子配置に対してプロットしており、図中の数字はX原子のサイト番号である。グラフ横軸の共偏析エネルギーが低いほど粒界共偏析における原子配置の実現確率が高いことを示している。単独での偏析エネルギーの低いPが、サイト0や2に配置したときに共偏析エネルギーが低くなる傾向にある。多くのプロットは相互作用エネルギーが正であるグラフの第一象限に位置して

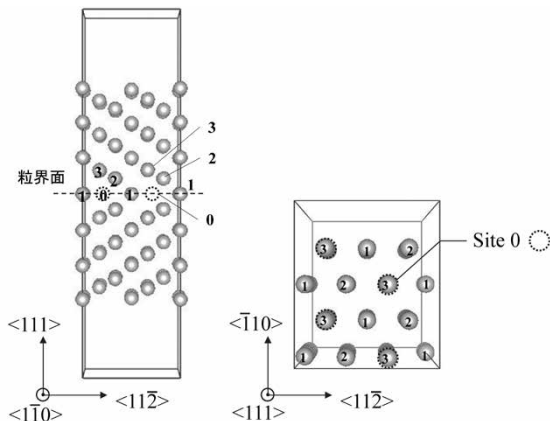


図1 第一原理計算に用いたbcc-Fe $\Sigma 3(111)$ 粒界モデル  
Fig.1 bcc-Fe $\Sigma 3(111)$  grain boundary model

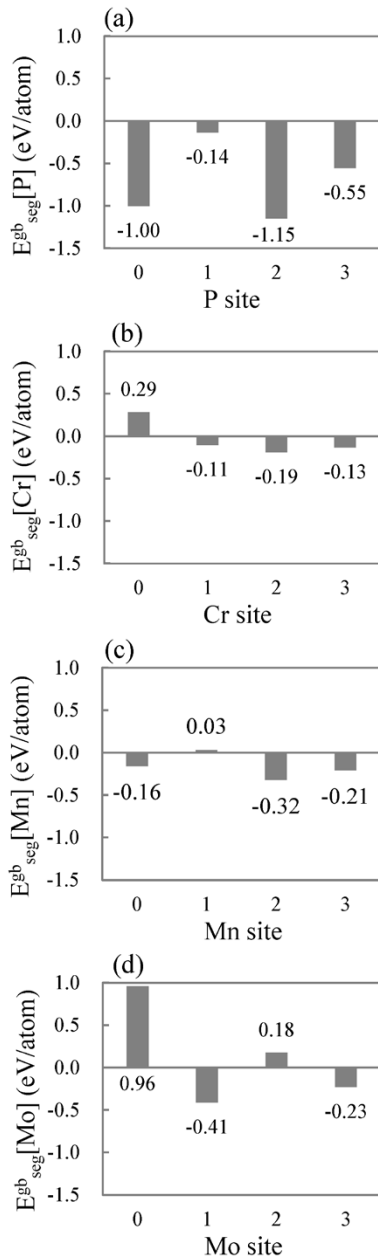


図2 FeΣ3(111)粒界における粒界偏析エネルギーの計算結果 ((a)P, (b)Cr, (c)Mn, (d)Mo)  
 Fig.2 Calculation results of grain boundary segregation energy at Fe grain boundary ((a)P, (b)Cr, (c)Mn, (d)Mo)

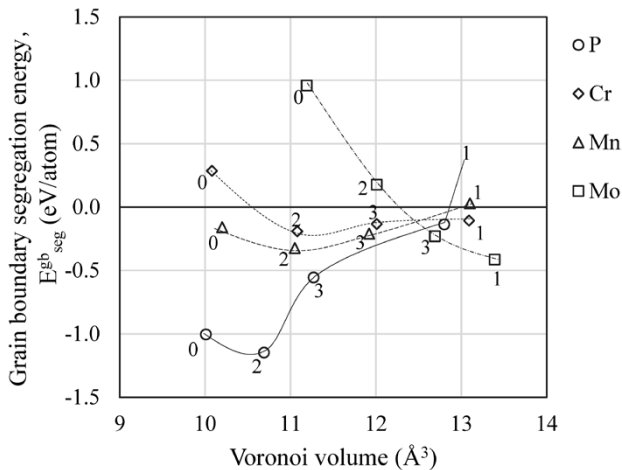


図3 添加元素の粒界偏析エネルギーとポロノイ体積の関係  
 Fig.3 Relationship between grain boundary segregation energy and Voronoi volume

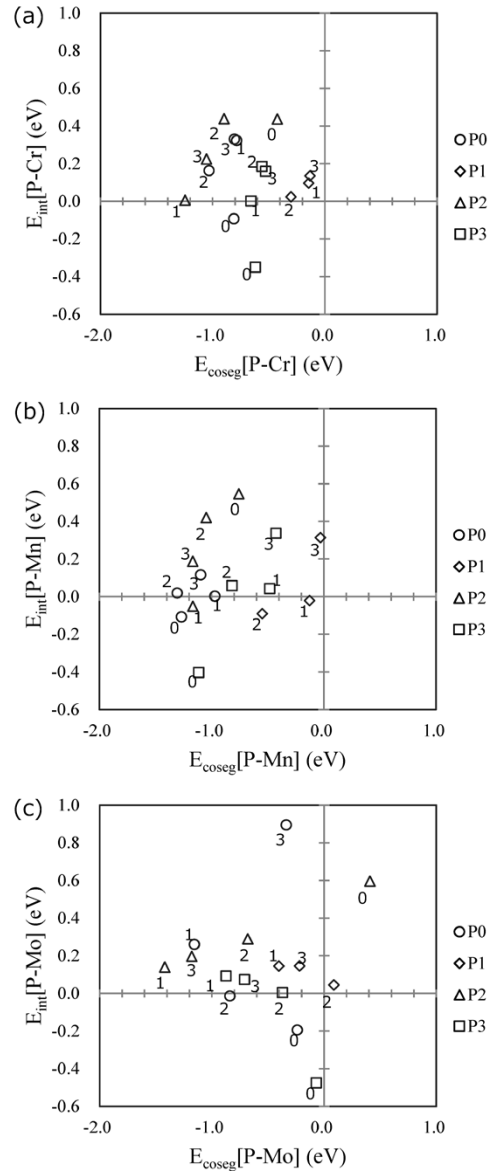


図4 Fe粒界におけるP, X[X=(a)Cr, (b)Mn, (c)Mo]原子の共偏析エネルギー ( $E_{int}$ ) と相互作用エネルギー ( $E_{coseg}$ ) との関係  
 Fig.4 Relationship between co-segregation energy and interaction energy with P and X [X=(a)Cr, (b)Mn, (c)Mo] atoms at Fe grain boundary

おり、全体としてPとの間に斥力相互作用が働く。相互作用エネルギーは $-0.5 \sim +1.0$  eV/atomの範囲で大きくばらついており、PおよびX原子の配置の影響が大きいと考えられる。元素種の違いについては、Mnは共偏析エネルギーが低いP0-Mn0 (P, Mnをそれぞれサイト0に配置)、P3-Mn0の配置で相互作用エネルギーが負になっており、Cr, Moに比べて斥力相互作用は弱い。

同様に、bcc-Fe結晶粒内でのP-X原子間相互作用を第一原理計算から算出した結果、PとCr, Mn, Mo間の相互作用エネルギーはそれぞれ $-0.06$ ,  $-0.24$ ,  $+0.02$  eVであった。結晶中でMnはPと引力相互作用が働いており、Cr, Moに比べて斥力相互作用は弱いため、粒界においてもこの傾向を引き継いでいるものと考えられる。

### 2.3 粒界偏析エネルギーのポロノイ体積依存性

共偏析時におけるPおよびX原子の粒界偏析エネルギーとポロノイ体積との関係を調べた結果を図5 (a)~(f)に示す。図5 (a)と(d), (b)と(e), および(c)と

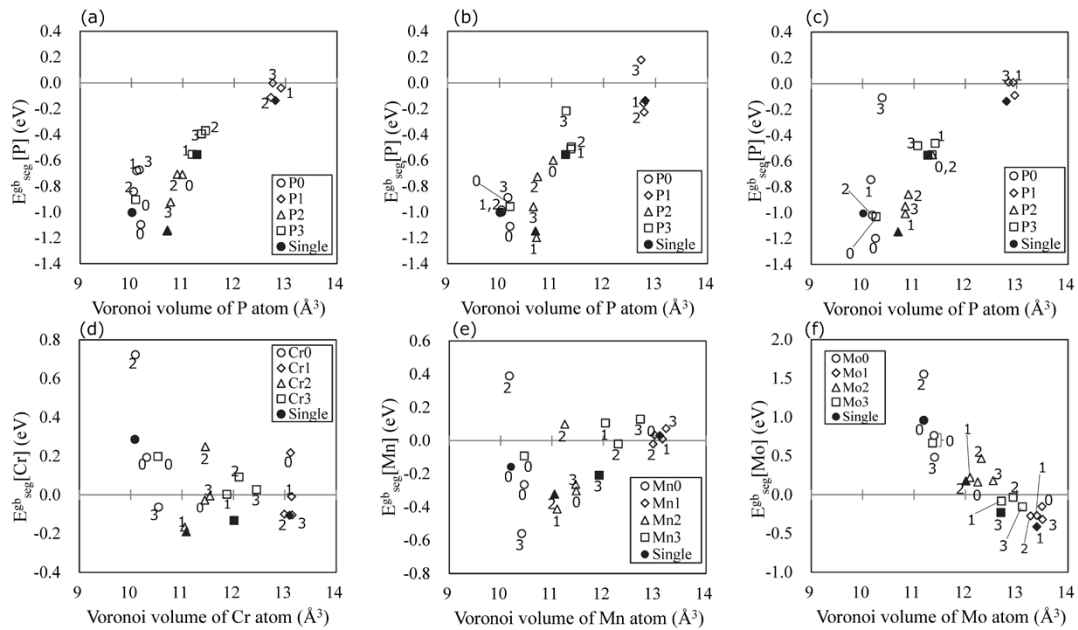


図5 P, X (X=Cr,Mn,Mo) 共偏析時の粒界偏析エネルギーとボロノイ体積との関係 X=Cr (a, d), Mn (b, e), Mo (c, f)  
 Fig.5 Relationship between grain boundary segregation energy and Voronoi volume of segregation atoms during P,X cosegregation. (X=Cr (a, d), Mn (b, e), Mo (c, f))

(f) はそれぞれ、PとX原子が共偏析したときの結果である。上段の図 (a)~(c) はP原子、下段の図 (d)~(f) はX原子に対する偏析エネルギーとボロノイ体積の関係である。黒塗りのプロットは単独偏析時を示し、図中の数値は相手原子のサイトを示す。Pについては、ばらつきがあるものの粒界偏析エネルギーはPのボロノイ体積に依存しており、共偏析時も単独の場合と同様に10.5~11.0 Å<sup>3</sup>付近で最小値をとる傾向にある。いっぽう、CrおよびMnはPほど強いボロノイ体積依存性は見られず、Pとの相互作用の影響を強く受けていると考えられる。

原子配置の影響について細かくみていく。図5 (a)~(c)より、Pをサイト0に配置した(図中の表記P0)場合、P0-X0ではX原子の配置によりボロノイ体積が増加するため、Pの粒界偏析エネルギーは単独時より低下している。いっぽう、P0-X1およびP0-X2ではPの偏析エネルギーは微増する傾向にあり、P0-X3ではCr, Moの場合、Pの偏析エネルギーは大きく増加する。

図6 (a), (b) はそれぞれP0-X1, P0-X3配置の粒界構造を示す。P0-X1は原子間距離は2.52~2.57 Åであるのに対し、P0-X3は2.21~2.31 Åと後者のほうが短い。Fe粒内で隣接するP, X原子の最近接距離は2.49~2.58 Åであり、P0-X3配置はこれと比べても短い。このためP原子に与えるひずみは大きく、強い斥力が生じる。とくに原子半径の大きいMoは影響が大きい。Pをサイト2に配置したときも同様であり、P2-X1の原子間距離が2.57~2.76 Åであるのに対してP2-X2は2.2~2.35 Åと小さく、後者のほうがPの偏析エネルギーは増加する。

図7はPをサイト0, 2に配置したときのP-X原子間相互作用エネルギーと原子間距離の関係である。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はP-X原子間距離に相関し、図7からもCr, MoはMnより斥力相互

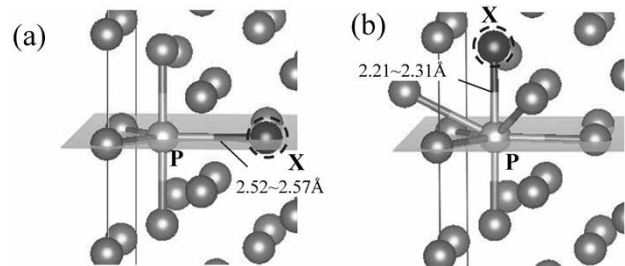


図6 原子配置が (a)P0-X1, (b)P0-X3の場合における粒界構造  
 Fig.6 Grain boundary structure in case of (a)P0-X1 and (b)P0-X3 atomic configuration

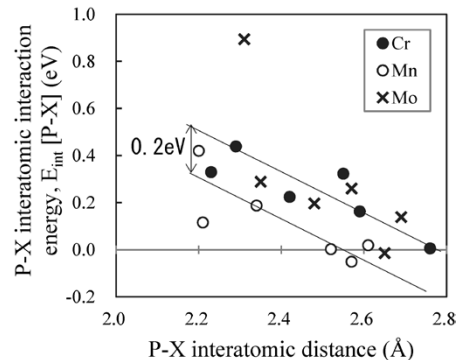


図7 粒界におけるP-X原子間相互作用エネルギーと原子間距離との関係  
 Fig.7 Relationship between P-X interatomic interaction energy and interatomic distance at grain boundary

作用が0.2 eVほど強いことが分かる。

#### 2.4 粒界偏析元素による粒界強化・脆化の効果

粒界強度における合金元素の影響を調べるために、粒界結合エネルギー変化を計算した結果を表1に示す。粒界結合エネルギーは表面偏析と粒界偏析エネルギーの差分に依存するため、これらも記載している。Pは粒界偏析エネルギーより表面偏析エネルギーのほうが低い(表面偏析のほうが安定)。このため、粒界結合エネルギーの符号が負になっており、経験的にも知られているよう



表 1 P, Cr, Mn, Moの表面偏析, 粒界偏析エネルギーおよび粒界結合エネルギー

Table 1 Surface segregation energies, grain boundary segregation energies, and grain boundary binding energies of P, Cr, Mn and Mo

| Atom | $E_{seg}^{sf}$<br>(eV/atom) | $E_{seg}^{gb}$<br>(eV/atom) | $\Delta E_{bind}^{gb}$<br>(J/m <sup>2</sup> ) |
|------|-----------------------------|-----------------------------|---|
| P    | -1.50                       | -1.15                       | -0.10   |
| Cr   | -0.09                       | -0.19                       | 0.03  |
| Mn   | -0.02                       | -0.32                       | 0.09  |
| Mo   | 0.11                        | -0.41                       | 0.15  |

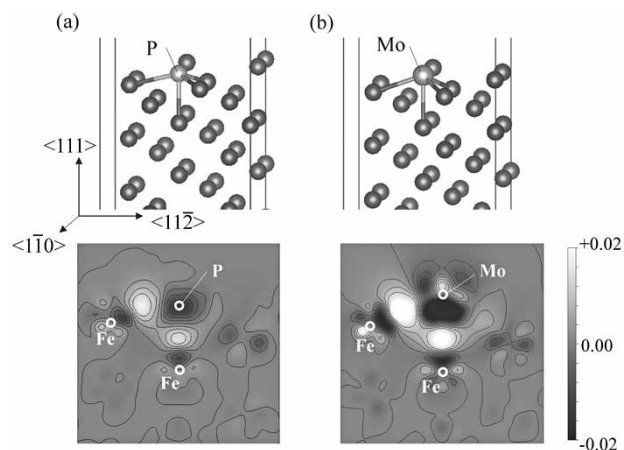


図 8 (a) Pおよび (b) Moが偏析した時のFe (111) 表面構造と差電荷密度分布

Fig. 8 Fe (111) surface structure and differential charge density distribution during (a) P and (b) Mo segregation

に粒界脆化作用を示す。いっぽう, Cr, Mn, Moはいずれも正で粒界強化作用をもち, Moは粒界偏析しやすく強化効果が最も大きい。一般に粒界偏析しやすい元素はPのように表面偏析エネルギーも低くなるが, Moはこれにあてはまらず符号は正である。

表面偏析エネルギーの影響を調べるために, 表面偏析時の差電荷密度分布 (PおよびMoを表面に配置したことによる電荷密度変化) を解析した結果を図8に示す。差電荷密度は表面に配置されたPおよびMoは4個のFe原子と結合しているが, 表面側は未結合手となっている。Moはこの部分にも差電荷密度を確認できるが, P

には見られない。この違いは, Pは3s, 3p電子が価電子帯を構成するのに対して, Moは4d電子であることに起因するものと考えられる。d電子はs電子やp電子よりもバンド幅が狭く電子雲の異方性が強い。このため, 反発した電子は不安定な未結合手側にも分布し, 表面偏析エネルギーが高くなったと考えられる。

むすび= 第一原理計算を用い, FeΣ3(111)粒界におけるPの粒界偏析に及ぼす遷移金属元素Cr, Mn, Moの影響を粒界相互作用の観点から考察した。いずれの元素も粒界偏析傾向を示し, 粒界偏析エネルギーは偏析サイトのポロノイ体積と原子半径の関係に依存することが分かった。

Cr, Mn, Moは粒界においてPと斥力相互作用を示し, 原子間相互作用の観点においてはPの粒界偏析量を減ずる効果が期待される。また, 3元素の中でもMoは粒界偏析によって粒界結合エネルギーを増加させ, Pによる粒界脆化を抑制する効果が期待できることが分かった。

いっぽう, 実材料では粒界性格や粒界析出物の形成, 偏析量に影響を及ぼす炭化物, 析出物形成による固溶量変化などさまざまな現象を考慮する必要がある。これらの影響を詳細に調べたうえで偏析量の予測を行うことが今後の課題であると考えている。

#### 参考文献

- 1) 村上賀國ほか. 日本金属学会会報. 1981, Vol.20, No.9, p.784-793.
- 2) 村上順一郎ほか. 鉄と鋼. 1987, Vol.73, No.1, p.191-198.
- 3) 松田福久. 溶接学会誌. 1967, Vol.36, No.9, p.973-986.
- 4) 亀田 純. 日本金属学会会報. 1980, Vol.19, No.8, p.595-603.
- 5) J. Yu et al. Met.Trans.A. 1980, Vol.11A, p.291-300.
- 6) J. Wu et al. Mat.Character. 2008, Vol.59, p.261-265.
- 7) M. Carcia-Mazarío. J.Nuc.Mat. 2007, Vol.360, p.293-303.
- 8) 山口正剛. 日本金属学会誌. 2008, Vol.72, No.9, p.657-666.
- 9) J. Wang et al. Acta.Mat. 2016, Vol.115, p.259-268.
- 10) Y-J. Hu et al. Comp.Mat.Sci. 2020, Vol.171, p.109271.
- 11) 中島英治ほか. 鉄と鋼. 2000, Vol.86, No.5, p.357-362.
- 12) G. Kresse et al. Phys.Rev.B. 1994, Vol.49, p.14251-14269.
- 13) G. Kresse et al. Phys. Rev. B. 1999, Vol.59, p.1758-1775.
- 14) M. Methfessel et al. Phys. Rev. B. 1989, Vol.40, p.3616-3621.

(論文)

# 均質化弾塑性FEMによるDual-phase鋼のマルチスケール強度解析

黒澤瑛介\*<sup>1</sup> (博士(工学))

## Multiscale Elasto-plastic Finite Element Analysis of Dual-phase Steel Based on Homogenization Method

Dr. Eisuke KUROSAWA

### 要旨

Dual-phase 鋼を代表とする高張力鋼材はさまざまな分野で使用されている。このような高張力鋼材に対して、微視的な内部組織形態と巨視的な機械的特性との相関の解明に向けた研究が数多くなされている。本検討では、フェライト/マルテンサイトからなるDual-phase 鋼およびそれを構成する各相と同等の特性を有する単相材料を製作し、材料試験によって機械的特性データを取得した。この試験データをイメージベースモデリングにより作成したマイクロ組織の解析モデルに反映させるとともに、均質化弾塑性理論に基づいて構築したFEMコードを用いてマルチスケール強度シミュレーションを実施した。解析結果と実験結果とを比較したところ、本開発手法の妥当性と有効性が確認できた。

### Abstract

High tensile steel, such as dual-phase steel consisting of ferrite and martensite, is still widely used in several industries. From a research and development point of view, it is important to clarify the relationship between microstructure and macroscopic mechanical properties. In this study, samples of dual- or single-phase steel consisting of similar constituent phases were experimentally produced, and their tensile properties were obtained by material testing. These data were introduced into the microstructure model generated by an image-based modeling method using SEM observation imaging. Using this model, multiscale FE simulation based on homogenization elasto-plasticity theory was conducted, and validation was investigated by comparison with experimental results.

### 検索用キーワード

マルチスケールシミュレーション, Dual-phase 鋼, 機械的特性, 材料組織, イメージベースモデリング, 均質化法, 弾塑性理論

まえばき = 自動車などの輸送機の軽量化ニーズへの対応をはじめとする高張力鋼材の開発が活発に進められている。その代表的な材料としてフェライト・マルテンサイト相から構成されるDual-phase 鋼（以下、DP 鋼という）が挙げられる。このような高張力鋼材では、内部組織制御による材料特性の向上が図られており、機械的特性や成形性、延性破壊挙動といった巨視的材料特性に及ぼす微視組織影響の解明に向けた研究が数多くなされている<sup>1)~3)</sup>。その有効な手段として近年、マルチスケールシミュレーションによる評価が注目を集めている。しかしながら、鋼材を対象とした解析事例はまだ少なく<sup>4), 5)</sup>、材料特性と組織形態との相関を体系的に整理されるまでには至っていないのが現状である。

本検討では、DP 鋼を対象に、材料試験による構成相ごとの機械的特性データの取得、ならびに組織観察結果を忠実に再現した解析用メッシュモデル生成を試みた。また、均質化弾塑性理論<sup>6), 7)</sup>に基づく大変形有限要素 (FE) シミュレーションコードを構築し、上記データを用いたマルチスケール強度解析を実施した<sup>8)</sup>。本稿では、得られた解析結果を実験結果と比較し、開発手法の妥当性と有効性について検討した内容について述べる。

## 1. 材料試験

### 1.1 供試材

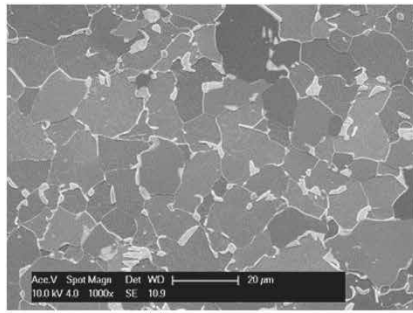
DP 鋼材、およびそれを構成する各相と同等の性質を有する単相材の試料を製作した。まず、20 kg の真空誘導溶解炉により、狙いの組成となるように成分調整した3種類のインゴットを溶製した。このときのそれぞれのインゴットの組成を表1に示す。溶製したインゴットを1,150℃×30分以上加熱した後、800℃にて約φ10×L150 mmの丸棒形状に鍛造成形した。さらに、ソルトバス炉を用いて表1に示す条件で熱処理を施し、ベンチマーク試験用の試料3種を得た。各試料の内部組織の

表1 供試材の組成と熱処理条件

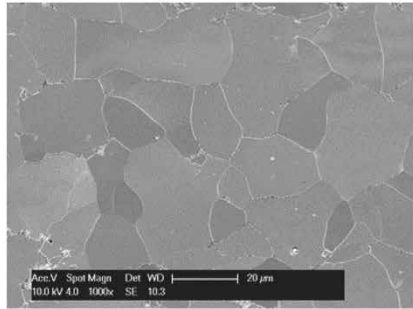
Table 1 Composition and heat treatment condition of each steel sample

| Sample         | Composition (wt%) |      |      | Heat treatment condition       |
|----------------|-------------------|------|------|--------------------------------|
|                | C                 | Si   | Mn   |                                |
| (a) Dual-phase | 0.063             | 0.50 | 1.46 | 800℃·30min<br>650℃·10min<br>WQ |
| (b) Ferrite    | 0.032             | 0.43 | 1.37 | 880℃·30min<br>AC               |
| (c) Martensite | 0.49              | 0.59 | 1.59 | 880℃·30min<br>WQ               |

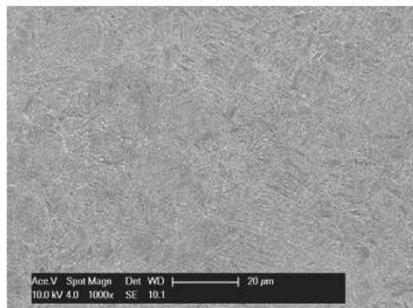
\*1 技術開発本部 機械研究所



(a)Dual-phase



(b)Ferrite



(c)Martensite

図1 供試材のSEM観察結果

Fig.1 SEM image of each steel sample

SEM観察画像を図1に示す。

また、EPMAによってマルテンサイト相内の固溶炭素量を分析したところ、DP鋼試料(図1(a))では平均0.40 wt%であったのに対して、マルテンサイト単相試料(図1(c))でも平均0.49 wt%であった。このことから、ほぼ同等の相特性を有する材料が得られたものと判断した。

さらに、図1(a)の組織写真の画像解析によりDP鋼試料におけるマルテンサイト相の面積分率を算出した結果、10~15%であった。

## 1.2 引張試験

前節の各試料から、標点間距離12.5 mm、板幅3 mm、板厚1.2 mmの薄板試験片を複数切り出した。この試験片を対象に、クロスヘッド変位速度1 mm/minおよび室温環境下という条件で万能試験機を用いて引張試験を実施した。

得られた各試料の公称応力-公称ひずみ線図を図2に示す。DP鋼およびフェライト単相材については再現性のあるデータが得られた。今回製作したDP鋼の引張強度は600 MPa弱であった。いっぽう、マルテンサイト単相材は極めて脆性(ぜいせい)的な挙動を示し、極低ひずみ域(最大でも公称ひずみ1.4%程度)で破断に至る結果となった。

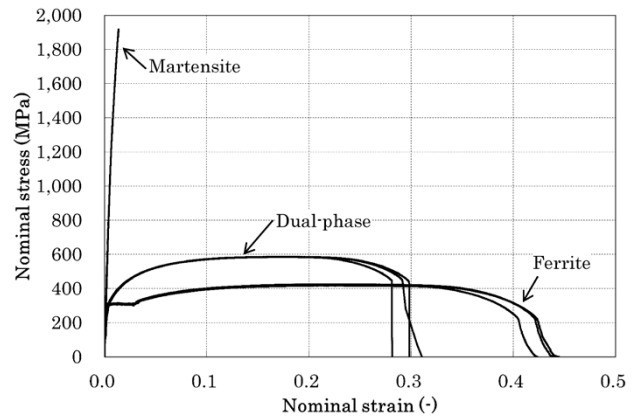


図2 各鋼材サンプルの公称応力-公称ひずみ線図

Fig.2 Nominal stress vs. nominal strain curves of each steel sample

## 2. 均質化弾塑性理論に基づく定式化

異なるスケールの力学挙動を連成して解析するための数値解析手法の一つに、均質化法<sup>6), 7)</sup>が挙げられる。均質化法では、マイクロ構造とマクロ構造の支配方程式が物理的・数学的整合性を満足しており、マイクロ構造内の任意の幾何形状にも対応できる汎用(はんよう)性がある<sup>6)</sup>。そこで本検討では、大変形弾塑性問題に拡張された均質化理論<sup>6), 7)</sup>に基づき、FEシミュレーションを実施するための定式化を試みた。

任意の物質点における変位速度ベクトル $\dot{u}$ は次式のように加算分解できるものとする。

$$\dot{u} = \dot{u}^0 + \dot{u}^* \dots \dots \dots (1)$$

ここで、右上付きの0および\*はそれぞれ、均一なマクロ成分およびそれからのじょう乱成分を表す。マクロ成分はマイクロ構造に対して一様に作用するものとし、じょう乱成分はマイクロ構造の不均質性に起因する量である。

均質化法では、じょう乱成分がマイクロ構造の単位構造に対応するユニットセル $Y$ に分布しており、この $Y$ が周期的に配置されている状態を考える。このような周期性は $Y$ -周期性と呼ばれ、じょう乱成分 $\dot{u}^*$ が周期的に変化する関数であれば、得られるマクロな応答は各種力学整合性を満足することが一般に知られている<sup>6)</sup>。

大変形理論に基づくマイクロ構造の材料構成則として次式を採用した。

$$\check{\sigma} = C^{ep} : D \dots \dots \dots (2)$$

$$\check{\sigma} \equiv \check{\sigma} - L\sigma - \sigma L^T \dots \dots \dots (3)$$

ここに、

- $\sigma$  : ミクロCauchy応力テンソル
- $\check{\sigma}$  : ミクロCauchy応力テンソルの上対流微分
- $C^{ep}$  : ミクロ等方弾塑性係数テンソル
- $D$  : 変形速度テンソル
- $L$  : 変位速度こう配テンソル

なお、塑性構成式には関連流れ則、マイクロ構造を構成する各相の降伏判定にはMisesの降伏条件を用いた。Ohno<sup>7)</sup>らによる大変形の枠組み内における均質化理論に沿えば、マイクロ構造の支配方程式は式(4)、マクロ

構造の均質化弾塑性構成則は式 (5) のように導出できる。

$$\int_Y \left\{ \frac{1}{2} C_{ijmn}^{ep} (\dot{\chi}_{m,n}^{<kl>} + \dot{\chi}_{n,m}^{<kl>}) \delta \dot{u}_{i,j}^* + \dot{\chi}_{i,m}^{<kl>} \sigma_{m,j} \delta \dot{u}_{i,j}^* \right\} dY = \int_Y C_{ijkl}^{ep} \delta \dot{u}_{i,j}^* dY \quad \dots \dots \dots (4)$$

$$\dot{\Sigma} = C^{epH} : D^0 \quad \dots \dots \dots (5)$$

$$C_{ijkl}^{epH} \equiv \frac{1}{|Y|} \int_Y (C_{ijkl}^{ep} - C_{ijmn}^{ep} \dot{\chi}_{m,n}^{<kl>}) dY \quad \dots \dots \dots (6)$$

$$\dot{u}_i^* = \dot{\chi}_i^{<kl>} D_{kl}^0 \quad \dots \dots \dots (7)$$

ここに、

- $\dot{\chi}_i^{<kl>}$  : 特性変位速度ベクトル
- $\delta \dot{u}_i^*$  : じょう乱変位速度の仮想変分ベクトル
- $\dot{\Sigma}$  : マクロ Cauchy 応力テンソルの上対流微分
- $C^{epH}$  : 均質化されたマクロ弾塑性係数テンソル
- $D^0$  : マクロ変形速度テンソル

$|Y|$  : ミクロ構造のユニットセル体積

式 (4) を離散化することにより、ミクロ構造内の特性変位速度を求めるための要素剛性方程式が得られる。同式より求まる特性変位速度は、均一なマクロ変形情報をミクロ構造側の境界値問題に与えた場合のじょう乱応答に対応する。いっぽう、ミクロ構造内の不均質情報は、式 (6) より特性変位速度の空間微分を介してマクロ応答に反映され、ミクロ/マクロの異なるスケールにおける整合性を満たしつつ、両スケールにおける応答解を得ることが可能となる。

### 3. DP鋼材のマルチスケール強度解析

2章で示した定式化に基づく均質化弾塑性FEシミュレーションコードを作成し、DP鋼材を対象としたマル

チスケール強度解析を実施した。本章では、その結果と1章の材料試験結果を比較し、開発手法の妥当性や有効性について検討した内容について述べる。

#### 3.1 DP鋼ミクロ組織の解析モデル

図1(a)の組織画像を用いたイメージベースモデリングにより、ミクロ構造のユニットセルのメッシュモデルを作成した。図3に示すように、SEM画像の二値化処理によりマルテンサイト相を抽出し、ノイズを除去したうえで外周表示することによって同相の形状データを作成した。これを4辺形双1次要素によるメッシュ分割を行った後、奥行き方向に1層設けることにより、6面体双1次要素(8節点アイソパラメトリック要素)を用いて分割した3次元メッシュモデルとした。このメッシュ分割により、総要素数40,279、総節点数81,014のユニットセルFEモデルを得た。

以上の単位ミクロ構造が図4のように周期的に配置されていると仮定し、ユニットセルにはじょう乱変位成分に対して周期境界条件を与えた。ユニットセルを構成する各相の応力-ひずみ関係については、図2の引張試験結果を真応力-塑性ひずみ関係に変換し、さらにそれを多点近似したデータによって与えた。なお、各相の破壊については考慮しなかった。すなわち、マルテンサイト単相材の破断限界ひずみ以降の応力値については、引張試験結果をべき乗則でフィッティングした曲線を適用して得られたデータを用いた。

いっぽう、マクロ構造は一様変形を仮定した。そのうえで、ミクロ構造の境界値問題への入力データとして、ユニットセル内の全積分点に対して増分計算ステップごとに引張試験に対応した一軸引張相当のマクロひずみ増

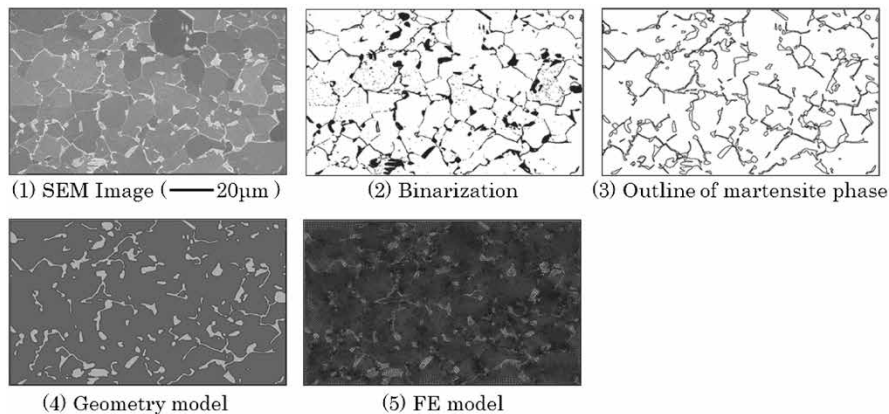


図3 ユニットセルメッシュモデルの生成手順  
Fig.3 Generation process of FE model for unit cell

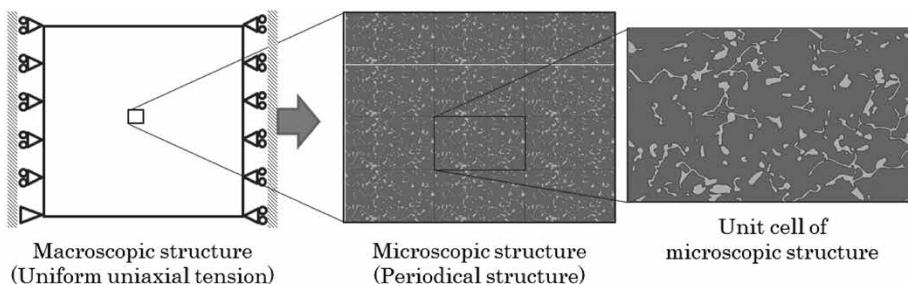


図4 解析モデル  
Fig.4 Analytical model

分を付与した (図4)。

### 3.2 マルチスケールシミュレーション結果

前節の解析モデルによるマクロ構造側の真応力-塑性ひずみ曲線のシミュレーション結果と実験結果との比較を図5に示す。プロット付きの実線は各相に与えた入力データである。また、プロットなしの実線および破線はそれぞれ、DP鋼の実験結果および本シミュレーション結果を示す。フェライト単相に比べてDP鋼の方が内部に含まれるマルテンサイト相の影響により応力値や見かけの加工硬化率が上昇する傾向を再現できており、定量的にも実体に近い応力-ひずみ関係の予測結果が得られた。

本シミュレーションにより、ミクロ構造内の力学挙動を評価した例として、伸び率20%時におけるユニットセルの変形図を図6、相当塑性ひずみ分布を図7、Mises応力分布を図8に示す。フェライトに囲まれたマルテンサイト相が引張方向に引き伸ばされ、塑性変形はマルテンサイト相が密集した領域近傍のフェライト相において集中した様相を呈していた。内部応力に関しては、硬いマルテンサイト相内で高い値を示しており (図8 (a)), フェライト相側に着目すれば、塑性変形量が大きい領域において高応力となっていることが確認できる (図8 (b))。いっぽう、図7を見ると、マルテンサイト相においても数パーセントオーダの塑性ひずみが発生している。すなわち、極低ひずみ域で破断する単相材に比べて、DP鋼の場合の方がマルテンサイト相の変形能が大幅に高いと示唆されるシミュレーション結果であった。

### 3.3 引張試験後の試験片のSEM観察

前節のシミュレーション結果との比較を行うため、DP鋼の試験片を対象に引張試験後の破断面 (くびれ部) 近傍の組織を観察し、フェライトおよびマルテンサイトの各相の変形後における形状や特徴を調査した。図9に示すように、マルテンサイト相は周りのフェライト相の塑性変形の影響も大きく受けて引張方向に引き伸ばされた様相を呈している。これは、シミュレーション結果と同様の傾向であった。すなわち、単相試料の引張試験での破断限界ひずみを超える塑性変形が発生したことが示

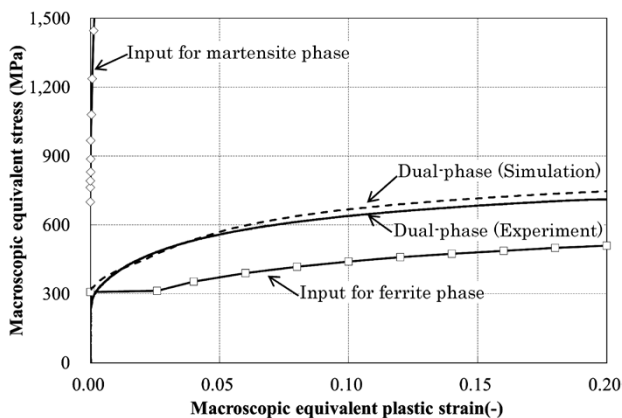


図5 マルチスケールシミュレーションで得られたマクロ応力-ひずみ線図

Fig.5 Macroscopic stress-strain curves obtained by multiscale simulation

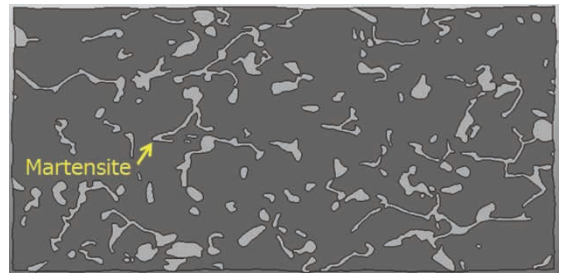


図6 ユニットセルの変形図 (伸び率20%時)  
Fig.6 Deformation of unit cell (at 20% elongation)

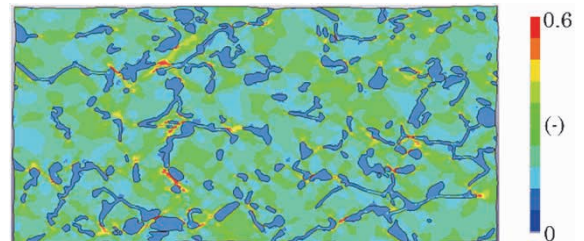
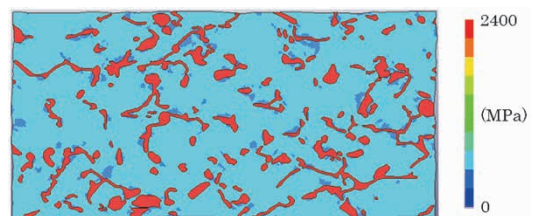
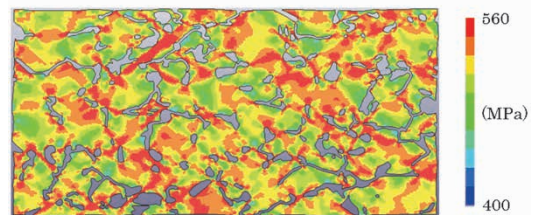


図7 相当塑性ひずみ分布 (伸び率20%時)  
Fig.7 Distribution of equivalent plastic strain (at 20% elongation)

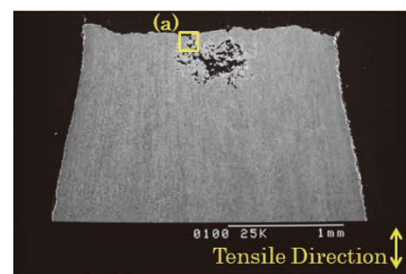


(a) Whole view

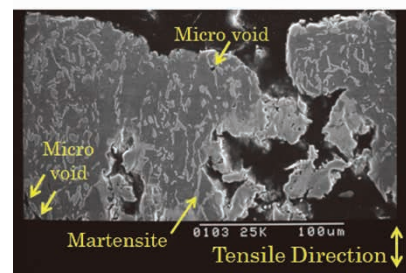


(b) Ferrite phase

図8 相当応力分布 (伸び率20%時)  
Fig.8 Distribution of equivalent stress (at 20% elongation)



Near fracture region



Enlarged view of region (a)

図9 試験片破断面近傍のSEM観察結果  
Fig.9 SEM image of near fracture region in specimen

峻される結果であった。単相試料およびDP鋼いずれも巨視的には同じ軸引張を受けている。しかしながらDP鋼内のマルテンサイト相では、周りのフェライト相の有無とその変形状態によって、微視的には多軸応力場へと変化した。このため、単相試料の場合に比べて破断前に大きな塑性ひずみが生じたものと推測される。多軸応力場が構成されるメカニズムの解明は今後の課題とし、開発したマルチスケールシミュレーションも援用しての詳細な突合せ評価を実施していく予定である。

また、マルテンサイト相が密に集中している領域を中心に、異相界面近傍のフェライト相にマイクロポイドが多数観察されており、これらのポイドが連結して破断に至ったものと推察される。すなわち、破断に至るまでのフェライト相側の微視的な塑性変形挙動についても、前節のシミュレーション結果と同様の傾向を示していた。

以上より、今回開発したマルチスケールシミュレーション手法は巨視的な機械的特性の予測に加え、内部組織に起因する微視的な不均質変形挙動も同時に解析できる有効な手法であるといえる。

**むすび** = 本検討では、フェライト／マルテンサイト相からなるDP鋼を対象に、均質化弾塑性理論に基づく大変形FEシミュレーションによるマルチスケール強度解析を実施した。解析にあたっては、ベンチマーク対象の

DP鋼材を構成する各相と同等の特性を有する単相試料の材料試験データを取得した。さらに、SEM観察画像に基づくイメージベースモデリングによって材料内部のマイクロ組織形態情報を解析モデルへ反映した。その結果、実体に近いマクロ応力-ひずみ関係の予測、およびマイクロ組織レベルの力学挙動の同時解析が可能となり、材料特性と内部組織形態の相関解明に向けて一歩前進した。

今後は、実用部材レベルの強度特性や材料の延性破壊挙動に及ぼすマイクロ組織形態の影響評価の実現に向けて、本マルチスケール解析手法の高度化を図る予定である。

#### 参 考 文 献

- 1) 石黒太浩ほか. 鉄と鋼. 2011, Vol.97, No.3, p.136-142.
- 2) 庄司博人ほか. 溶接学会論文集. 2015, Vol.33, No.4, p.341-348.
- 3) H. Toda et al. Acta Materialia, 2017, Vol.126, p.401-412.
- 4) 大畑 充ほか. 鉄と鋼. 2013, Vol.99, No.9, p.573-581.
- 5) R. Rieger et al. Archive of Applied Mechanics. 2015, Vol.85, p.1439-1458.
- 6) 寺田賢二郎ほか. 日本機械学会論文集(A編). 1995, Vol.61, No.590, p.2199-2205.
- 7) N. Ohno et al. Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 2002, Vol.50, No.5, p.1125-1153.
- 8) 黒澤瑛介ほか. 日本材料学会学術講演会講演論文集. 2018, Vol.67, p.293-294.

(技術資料)

# 7000系アルミニウム合金製押出部材の熱処理工程を考慮した残留応力予測技術

細井寛哲\*<sup>1</sup>

## Technology for Predicting Residual Stress in Extruded Members of 7000 series Aluminum alloy Considering Heat Treatment Process

Hiroaki HOSOI

### 要旨

アルミニウム合金中でも高い0.2%耐力を持つ7000系アルミニウム合金を用いた押出部材は、自動車の軽量化に有効であるが、応力腐食割れ（SCC）の感受性が高いため、部材内の引張残留応力の管理が重要である。本稿では、7000系アルミニウム合金のうち開発合金2種類と規格7003合金製押出材（3種類）のクリープ試験結果を用いて、T1調質時の塑性加工で生じる残留応力から、人工時効処理や塗装焼付工程を経た後の残留応力を予測する式を作成した。7000系合金製押出部材に対する人工時効処理や塗装焼付工程は、T1調質時の塑性加工で生じる引張残留応力を大幅に低下させ、SCCのリスク低下に寄与することを明らかにした。

### Abstract

Extruded members of 7000 series aluminum alloy, which has the highest 0.2% proof stress among aluminum alloys, is effective for automotive weight reduction. However, its high sensitivity to stress corrosion cracking (SCC) makes it important to manage residual tensile stress in the members. This paper describes an equation to predict residual stress after artificial aging treatment or after the paint baking process from the residual stress caused by plastic forming during T1 tempering of 7000 series aluminum alloy on the basis of the creep test results of 2 types of newly developed alloys and an extruded material made of standard 7003 alloy. It has been clarified that the artificial aging and paint baking process for extruded members of 7000 series alloy significantly reduce the tensile residual stress caused by plastic forming during the T1 tempering, reducing the risk of SCC.

### 検索用キーワード

7000系アルミニウム合金, 押出部材, 残留応力, 応力緩和, クリープ, 人工時効, 塗装焼付, 自動車

ま え が き = 自動車のCO<sub>2</sub>排出量抑制に向けた技術開発が世界中で加速している。構造部材の軽量化は、最も基本的かつ有効なソリューションであり、鉄鋼、アルミニウム、溶接材料など多様な事業と製品メニューを有する当社も、その領域で貢献している。構造部材の中でも、パンパ補強材やサイドドア補強材、サイドシルなどの部材には、設計自由度の高い中空断面構造が可能なアルミニウム合金製押出形材が適用でき、従来の鋼板を組み合わせた構造からの大幅な軽量化が実現できる。当社は、これらの部材向けに、構造材用途で一般的な6000系アルミニウム合金（以下、6000系合金という）製よりも高強度で高い軽量化効果が期待できる7000系アルミニウム合金（以下、7000系合金という）製押出部材を提案し、中～高価格帯を中心とする多くの自動車に採用されている<sup>1)~3)</sup>。

Al-Zn-Mg系合金である7000系合金は、他の合金系に比べて特に高い0.2%耐力が得られる反面、応力腐食割れ（Stress Corrosion Cracking, 以下SCCという）の感受性が高強度合金ほど高くなる傾向がある<sup>4)</sup>。SCCの発生メカニズムについては、水素脆化説や陽極溶解説など諸説あり、いまだその解明に向けた研究が進められている。しかし、現象論的には、SCC感受性の高い合金を

高い引張応力のある状態で腐食環境に一定期間以上暴露すると、SCCが発生することが知られている。したがって、腐食環境に曝（さら）される可能性のある部材に7000系合金を適用する場合には、使用中にSCCが起こらないことが担保されなければならない。その要因である引張応力の管理が重要となる。引張応力は、部材内に残留している引張応力（引張残留応力）、静止した状態での自重による引張応力、走行中の各種慣性力や路面入力によって部材内部に生じる引張応力に大別できる。このうちの自重による引張応力は一般に小さく、走行中に発生する引張応力も負荷時間が短いことから、SCCの要因になる可能性は低い。すなわち、部材内の引張残留応力が最も管理の必要な引張応力となる。

7000系合金製押出部材内の引張残留応力は、主に塑性加工に由来する。その引張残留応力は、製造プロセスにおける人工時効処理や自動車メーカーでの塗装焼付工程などの熱処理を経る中で緩和が進み、市場出荷時には引張残留応力が低下している可能性がある。この応力緩和は、残留応力を駆動力としたクリープ変形と、それにもなう弾性ひずみの減少によって進行する。応力緩和の速度は、応力や温度に依存するが、転位密度、つまり予ひずみにも依存すると考えられる。したがって、塑性加

\*1 技術開発本部 ソリューション技術センター

工で生じた残留応力から、人工時効処理や塗装焼付工程などの熱処理を経た後の残留応力を予測する手法が求められる。本稿では、当社の7000系開発合金と規格合金である7003合金の押出材に対して、人工時効工程や塗装焼付工程を想定した温度にて、負荷応力および予ひずみを変えたクリープ試験を行った。得られたクリープ特性を応力緩和特性に変換し、引張残留応力から人工時効処理や塗装焼付工程を経た後の引張残留応力を予測する手法を開発した。

## 1. 自動車用7000系合金製押出部材の製造プロセス

バンパ補強材、サイドドア補強材、サイドシルなどの自動車用7000系合金製押出部材の代表的な製造プロセスを図1に示す。図1では、押出部材工場の中の製造プロセスと自動車工場の中の製造プロセスとを分けて記載している。

押出部材工場では、ビレット鋳造、均質化熱処理、熱間押出と冷却、真直度確保のための引張矯正を行った後、部材長さに切断する。引張矯正では、通常は冷間で0.01程度の塑性ひずみがほぼ均一に与えられ、冷却過程で生じた残留応力は引張矯正でほぼ消失すると考えられる。つづいて、バンパ補強材やサイドドア補強材に対して、加工性の良いT1調質にて曲げや端部つぶしなどの塑性加工が施される。曲げ加工では、断面形状はほぼ一定に保持され、塑性変形を与えた後にスプリングバックすると、曲げの中立軸から曲げ外側（引張側）までの領域において最大で0.2%耐力の0.3倍から0.7倍程度の引張残留応力が長手方向に発生する。端部つぶし加工では、押出部材の端部に長手方向と直交する方向の荷重が負荷されて断面が変形し、断面を構成する各辺のうち荷重負荷方向とはほぼ平行な辺では、顕著な曲げ変形を生じる。この曲げ変形により、圧縮変形側の曲げ内側の表面には、長手方向と直交する方向に0.2%耐力の0.5倍程度の引張残留応力が発生する。その後、所定の機械的性質を得るために人工時効が施される。7000系合金の人工時効では2段時効<sup>5)</sup>が行われることもあるが、より高温になる2段目の時効条件は、一般的には115℃から180℃までの温度域で3hから24hまでの処理時間である<sup>6)</sup>。最後に、穴あけや切断などの機械加工を行い、自動車工場へ出荷される。

自動車工場では、ボルト締結やアーク溶接に加えて、セルフピアシングリベット（SPR）などの各種機械的接合法を使った骨格への組付けと塗装焼付が施される。サイドドア補強材のような骨格系部材は、骨格に組付けら

れて塗装焼付工程を通り、その熱影響を受ける。いっぽう、バンパ補強材のようないわゆるハングオンパーツは、塗装焼付工程を通った後で骨格に組付けられるため、塗装焼付工程による熱影響を受けない。塗装焼付工程は、前処理工程、電着工程、水洗工程、乾燥工程に分かれる。最後の乾燥工程では、電着塗装に加えて、ベークハード性を持つ鋼板、アルミニウム合金板、シーラなどを焼き付けるため、高温の乾燥炉を通る。乾燥炉の温度や通過時間は自動車メーカーによって異なり、部位による温度差も無視できないため、各部材が受ける熱履歴は大きく異なると考えられる。しかし、熱容量が大きく温度が最も上昇しづらい厚肉鋼板であっても、一般には170℃に到達してから20min以上は保持される<sup>7)</sup>。

## 2. クリープ試験

### 2.1 試験条件

当社の開発合金Aおよび開発合金B<sup>2), 3)</sup>、比較材として規格合金である7003合金の3種類を選んだ。開発合金Aと7003合金はT5調質、開発合金BはT7調質で使用されることが多い。押出平行方向の代表的な機械的性質を表1にまとめる。油圧プレスを用いて熱間押出を行い、幅110mm、肉厚約3mmのT1調質の平板状押出材を作製した。そして、押出直交方向から図2に示す寸法のクリープ試験片を採取した。

クリープ試験条件を表2にまとめる。クリープ試験は、人工時効と塗装焼付工程を想定した温度でそれぞれ実施した。人工時効を想定したクリープ試験では、すべての合金はT1調質で試験に供した。試験温度は、開発合金AはT5調質、開発合金BはT7調質、7003合金はT5調質にすることを想定した温度とした。負荷応力は90MPaから250MPaの間で変化させた。試験時間は人工時効時間を考慮して24h以下とした。また、予ひずみがクリープひずみ速度に及ぼす影響を調査するために、開発合金A、開発合金Bは負荷応力220MPaの条件、7003合金は負荷応力150MPaの条件でそれぞれ予ひずみを与えた試験条件を追加した。予ひずみは引張試験機を用いて、クリープ試験片を加工した後に長さ30mmの試験片平行部に公称ひずみ0.005から0.1までを冷間で与えた。予ひずみを与えた条件では、負荷応力、クリープひずみに断面減少や標点間距離の変化を考慮した。

塗装焼付工程を想定した温度条件のクリープ試験では、開発合金AはT5調質、開発合金BはT7調質、7003合金はT5調質に人工時効を施した後に試験に供した。試験温度は、塗装焼付工程の下限と考えられる170℃と

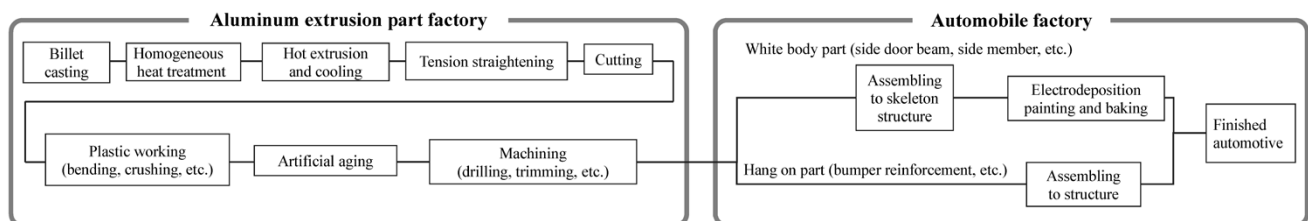


図1 自動車用7000系アルミニウム合金製押出部材の代表的な製造プロセス  
Fig.1 Typical manufacturing process of 7000 series aluminum alloy extrusion parts for automotive



し、負荷応力は60 MPaから210 MPaまで変化させた。クリープひずみが小さく負荷応力の低い条件でも定常クリープの正確なデータを得るために、試験時間は乾燥炉を通る時間に比べて長くし、最大4 hとした。予ひずみを与えた条件は省略した。

表1 押出平行方向の代表的な機械的性質  
Table 1 Typical mechanical properties in longitudinal direction

| Alloy and temper | Tensile strength (MPa) | 0.2% proof stress (MPa) | Elongation (%) | Note                             |
|------------------|------------------------|-------------------------|----------------|----------------------------------|
| Alloy A-T5       | 400                    | 350                     | 15             | Kobe Steel, Ltd. developed alloy |
| Alloy B-T7       | 440                    | 400                     | 14             |                                  |
| 7003-T5          | 315                    | 255                     | 15             | Standard alloy                   |

Typical value  
Longitudinal direction

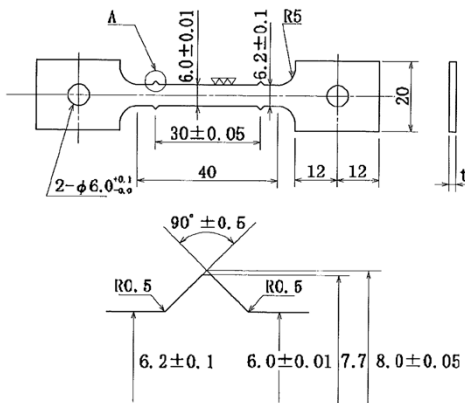


図2 クリープ試験片寸法  
Fig.2 Dimension of test pieces for creep test

クリープ試験の方法はJIS Z2271に準拠し、全ひずみから弾性変形を除いたクリープひずみの経時変化を測定した。

## 2.2 試験結果

予ひずみ0の各合金について、人工時効温度におけるクリープひずみの経時変化を図3に示す。塗装焼付工程を想定した温度におけるクリープひずみの経時変化を図4に示す。すべてのクリープ試験条件において、負荷応力が高くなるほど初期の遷移クリープ（1次クリープ）が大きくなり、定常クリープ（2次クリープ）の傾きも大きくなった。負荷応力が高い条件では加速クリープが確認され、破断に至る条件もみられた。同じ負荷応力でのクリープ速度は、人工時効条件では温度が異なるため比較できないが、図4に示した塗装焼付工程を想定した温度では、7003-T5が最も高く、つぎに開発合金AのT5調質、開発合金BのT7調質の順になった。ついで、クリープひずみ-時間関係から定常クリープ域を抽出し、定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}_{st}$ を求めた結果を表3にまとめる。

人工時効温度における予ひずみの異なる条件での定常クリープ速度を表4に示す。表4では、定常クリープ速度は予ひずみ0の条件で無次元化した。定常クリープ速度に及ぼす予ひずみの影響を図5に示す。図5中には、後述する近似式(4)を用いた近似曲線も併記している。予ひずみの増加に伴って、定常クリープ速度も概ね単調増加する傾向が確認された。例えば、開発合金Aの定常クリープ速度は、予ひずみ0を基準とすると、予ひず

表2 クリープ試験条件  
Table 2 Creep test conditions

| Alloy   | Creep test 1 (artificial aging process) |                                     |                        |   | Creep test 2 (paint baking process) |                  |                         |      |
|---------|---|-------------------------------------|------------------------|---|-------------------------------------|------------------|-------------------------|------|
|         | Temper of test pieces                   | Temperature                         | Applied stress (MPa)   | Note  | Temper of test pieces               | Temperature (°C) | Applied stress (MPa)    | Note |
| Alloy A | T1                                      | Artificial aging temperature for T5 | 100, 150, 190, 220     | Pre-strain 0.01, 0.02, 0.05, 0.1 conditions are added in 220 MPa.   | T5                                  | 170              | 60, 90, 120, 150, 180   | -    |
| Alloy B | T1                                      | Artificial aging temperature for T7 | 150, 190, 220, 250     | Pre-strain 0.01, 0.02, 0.05, 0.1 conditions are added in 220 MPa.   | T7                                  | 170              | 60, 90, 120, 150, 180   | -    |
| 7003    | T1                                      | Artificial aging temperature for T5 | 90, 120, 150, 180, 200 | Pre-strain 0.005, 0.01, 0.03, 0.05 conditions are added in 150 MPa. | T5                                  | 170              | 120, 150, 180, 200, 210 | -    |

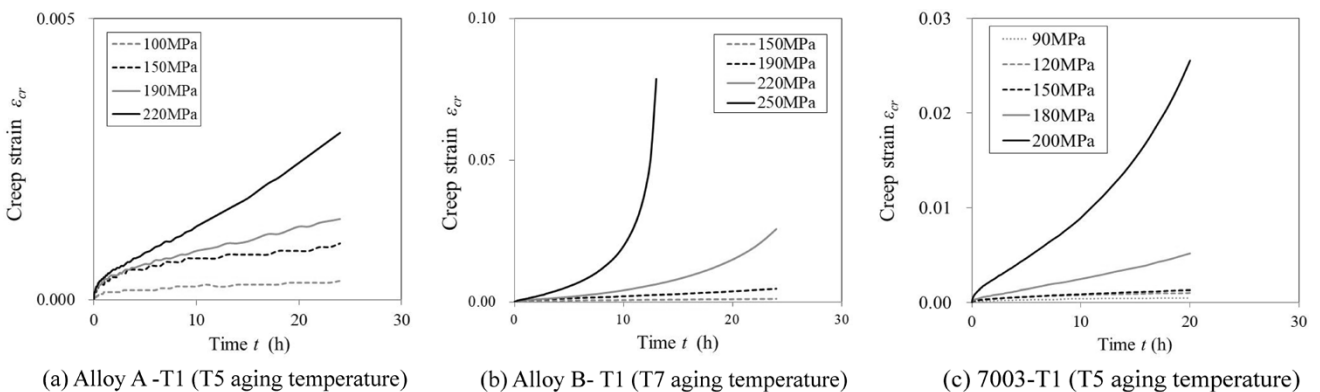


図3 各合金の人工時効温度でのクリープひずみ-時間の関係

(予ひずみ0, 開発合金AはT5時効温度, 開発合金BはT7時効温度, 7003合金はT5時効温度)

Fig.3 Creep strain - time relationships at each alloy's artificial aging temperatures in which pre-strain are not applied (Alloy A: artificial aging temperature for T5, Alloy B: artificial aging temperature for T7, 7003: artificial aging temperature for T5)

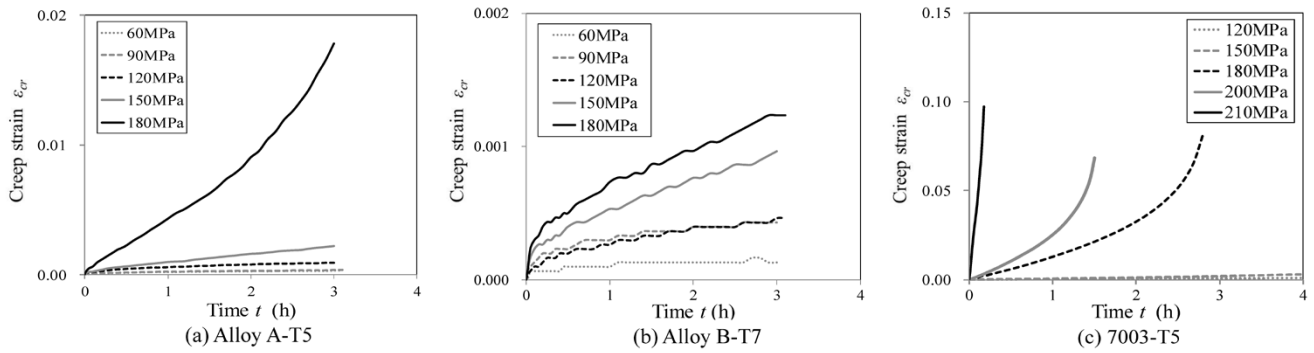


図4 塗装焼付工程を想定した170°Cでの各合金のクリープひずみ-時間の関係 (予ひずみ0条件)  
 Fig.4 Creep strain-time relationships at 170°C which is estimated to be the temperature of the paint baking process (zero pre-strain conditions)

表3 各条件の定常クリープ速度 (単位: h<sup>-1</sup>)  
 Table 3 Steady state creep rate  $\dot{\epsilon}_{st}$  for each condition (Unit: h<sup>-1</sup>)

(a) Artificial aging temperature

| Alloy and temper | Temperature                         | Applied stress (MPa) |          |          |          |          |          |          |          |          |
|------------------|-------------------------------------|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                  |                                     | 90                   | 100      | 120      | 150      | 180      | 190      | 200      | 220      | 250      |
| Alloy A-T1       | Artificial aging temperature for T5 |                      | 7.66E-06 |          | 1.86E-05 |          | 4.33E-05 |          | 1.03E-04 |          |
| Alloy B-T1       | Artificial aging temperature for T7 |                      |          |          | 3.24E-05 |          | 1.42E-04 |          | 3.14E-04 | 1.01E-03 |
| 7003-T1          | Artificial aging temperature for T5 | 4.00E-05             |          | 6.26E-05 | 6.66E-05 | 2.08E-04 |          | 7.45E-04 |          |          |

(b) Paint baking temperature (170°C)

| Alloy and temper | Temperature (°C) | Applied stress (MPa) |          |          |          |          |          |          |
|------------------|------------------|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                  |                  | 60                   | 90       | 120      | 150      | 180      | 200      | 210      |
| Alloy A-T5       | 170              | 5.45E-05             | 5.91E-05 | 1.67E-04 | 6.20E-04 | 4.62E-03 |          |          |
| Alloy B-T7       |                  | 1.08E-05             | 6.02E-05 | 8.54E-05 | 2.11E-04 | 2.67E-04 |          |          |
| 7003-T5          |                  |                      |          | 1.08E-04 | 9.14E-04 | 1.18E-02 | 2.43E-02 | 4.18E-01 |

表4 人工時効温度における予ひずみと定常クリープ速度の関係 (予ひずみ0の値で無次元化)  
 Table 4 Steady state creep rate  $\dot{\epsilon}_{st}$  for each pre-strain at artificial aging temperature (Dimensionless are applied by the value at no pre-strain,  $\dot{\epsilon}_{st,0}$ )

| Alloy and temper | Temperature                         | Applied stress (MPa) | Pre-strain                          |       |      |      |      |      |      |
|------------------|-------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|-------|------|------|------|------|------|
|                  |                                     |                      | 0                                   | 0.005 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.05 | 0.1  |
| Alloy A-T1       | Artificial aging temperature for T5 | 220                  | 1.00                                |       | 2.40 | 2.98 |      | 4.19 | 4.75 |
| Alloy B-T1       |                                     |                      | Artificial aging temperature for T7 | 1.00  |      | 1.19 | 1.94 |      | 2.93 |
| 7003-T1          | Artificial aging temperature for T5 | 150                  | 1.00                                | 0.75  | 1.57 |      | 1.92 | 2.10 |      |

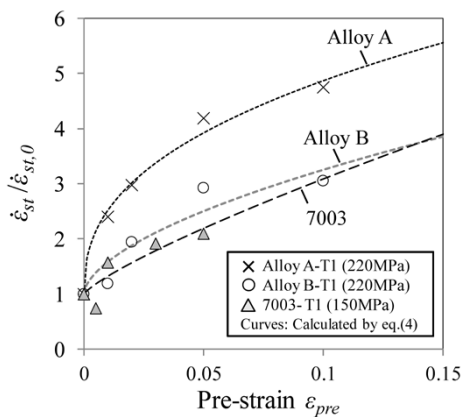


図5 人工時効温度における定常クリープ速度に及ぼす予ひずみの影響

Fig.5 Effect of pre-strain on steady state creep rate at artificial aging temperature

み0.01で約2.4倍, 予ひずみ0.02で約3.0倍, 予ひずみ0.1で約4.8倍になった。合金の種類の違いによって差がある傾向もみられた。

### 3. 応力緩和特性予測式の導出

各7000系合金押出材のクリープ試験結果を用いて, 人工時効および塗装焼付工程における応力緩和特性の予測式の導出を試みた。導出にあたり以下の仮定を置いた。

- (a) 残留応力の緩和は, 弾性ひずみがクリープひずみに置換されることで進展し, 形状は変化しない (弾性ひずみとクリープひずみの和は常に一定)。
- (b) 主応力方向の残留応力に着目する。着目する残留応力の緩和速度にその他の主応力は影響を及ぼさず,

すべて一軸応力状態と同様に扱う。応力緩和は各点、各主応力成分ごとに独立して評価する。非線形的な応力緩和により内力に不均衡が生じ、巨視的な弾性変形が生じる可能性もあるが、その影響も無視する。

- (c) クリープひずみ速度の残留応力依存性は、べき乗則で表現できる。安全側で評価するため、定常クリープのみを考慮し、遷移クリープと加速クリープは考慮しない。また、べき乗則の比例定数には予ひずみ依存性を考慮する。
- (d) クリープひずみ速度に及ぼす予ひずみの影響は、負荷応力や温度に依存しない。人工時効前の予ひずみの影響は、人工時効後の塗装焼付工程においてもそのまま維持される。また予ひずみは、相当塑性ひずみとして0以上の値をとる。ひずみ比やひずみ経路の影響は無視する。

まず、クリープによって形状が変化しないと考えることから、クリープひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{cr}$ と弾性ひずみの変化速度 $\dot{\epsilon}_e$ の和は0となる。

$$\dot{\epsilon}_{cr} + \dot{\epsilon}_e = 0 \dots\dots\dots (1)$$

弾性ひずみ $\epsilon_e$ はヤング率 $E$ と残留応力 $\sigma_{res}$ から式(2)で与えられる。

$$\epsilon_e = \frac{\sigma_{res}}{E} \dots\dots\dots (2)$$

ヤング率の温度依存性は考慮せず、室温でのヤング率を想定する。クリープひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{cr}$ の応力依存性は式(3)のべき乗則で表現する。

$$\dot{\epsilon}_{cr} = A(\epsilon_{pre}) \cdot \text{sgn}(\sigma_{res}) \cdot \left(\frac{|\sigma_{res}|}{E}\right)^m \dots\dots\dots (3)$$

ここに、 $m$ は応力指数(べき乗)である。残留応力が圧縮方向の場合にも対応できるようにするため、残留応力 $\sigma_{res}$ に対して絶対値記号 $|\sigma_{res}|$ と符号関数 $\text{sgn}$ を用いた。式(3)において、 $A(\epsilon_{pre})$ は予ひずみに対応した係数であり、図5を良好な精度で簡単に表現する式(4)を与える。

$$A(\epsilon_{pre}) = A_0 \cdot (1 + k \cdot \epsilon_{pre}^n) \dots\dots\dots (4)$$

ここに、 $A_0$ は予ひずみ $\epsilon_{pre}$ が0のときの係数である。 $k$ 、 $n$ は予ひずみ依存性を表現する定数である。 $A_0$ は合金と温度ごとに、 $k$ 、 $n$ は合金ごとにそれぞれ決定する。式(2)を時間微分し、式(3)とともに式(1)に代入す

ると、 $\sigma_{res}$ に関する微分方程式が得られる。これを初期条件( $t=0$ で $\sigma_{res} = \sigma_{res,0}$ )のもとで解くことで式(5)が導ける。

$$\sigma_{res}(t) = \text{sgn}(\sigma_{res,0}) \left\{ |\sigma_{res,0}|^{1-m} + A_0 \cdot (1 + k \cdot \epsilon_{pre}^n) \cdot \frac{(m-1)}{E^{m-1}} \cdot t \right\}^{1/(1-m)} \dots\dots\dots (5)$$

式(5)を用いることにより、人工時効や塗装焼付工程による残留応力変化を評価できる。また、人工時効後の残留応力を初期値にすることにより、人工時効と塗装焼付工程を経た後の残留応力を評価できる。実験結果から、最小二乗法を使って決定した $A_0$ 、 $m$ 、 $k$ 、 $n$ を表5にまとめる。

#### 4. 応力緩和特性の計算

式(5)および表5を用いて応力緩和特性を計算した。人工時効条件は、既述のように開発合金AはT5処理標準条件、開発合金BはT7処理標準条件、7003合金はT5処理標準条件とした。つづく塗装焼付条件はすべて170℃で20minとした。ヤング率 $E$ はすべて70GPaを与えた。予ひずみ $\epsilon_{pre}$ は0、0.01、0.1の3水準とした。人工時効処理による残留応力変化を図6に示す。人工時効処理および塗装焼付工程による残留応力変化を図7に示す。図6において、x軸は人工時効前の残留応力、y軸は人工時効後の残留応力をそれぞれ表している。図7において、x軸は人工時効前の残留応力、y軸は人工時効と塗装焼付の後の残留応力をそれぞれ表している。各曲線のy座標の値と、関数 $y = x$ とのy方向の距離が、熱処理による応力緩和量に相当する。

人工時効や、人工時効および塗装焼付による応力緩和は、残留応力が高いほど、また予ひずみが大きいほど顕著になる傾向がみられる。熱処理後の残留応力は、熱処理前の残留応力が低い場合には、熱処理前とほぼ一致するが、熱処理前の残留応力が高くなるにつれて一定の値に漸近する傾向にある。この傾向は、開発合金Bや7003合金がより顕著である。漸近する残留応力は予ひずみに依存し、予ひずみが大きいほど低値となる。図6と図7の比較より、開発合金Bと7003合金は人工時効による応力緩和が大きく、塗装焼付工程での応力緩和は非常に小さい。また、開発合金Aは、開発合金Bや7003合金に比べて人工時効による応力緩和が比較的小さい。

表5 応力緩和特性予測式のパラメーター一覧  
Table 5 Parameter list of stress relaxation characteristic prediction equations

| Alloy   | Temper | Temperature                         | $A_0$ (h <sup>-1</sup> ) | $m$   | $k$   | $n$   |
|---------|--------|-------------------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|
| Alloy A | T1     | Artificial aging temperature for T5 | 6.66E+03                 | 3.16  | 9.81  | 0.404 |
|         | T5     | 170℃(paint baking process)          | 1.48E+07                 | 3.84  |       |       |
| Alloy B | T1     | Artificial aging temperature for T7 | 9.47E+12                 | 6.55  | 8.64  | 0.583 |
|         | T7     | 170℃(paint baking process)          | 9.25E+03                 | 2.88  |       |       |
| 7003    | T1     | Artificial aging temperature for T5 | 6.09E+04                 | 3.23  | 13.43 | 0.809 |
|         | T5     | 170℃(paint baking process)          | 3.76E+32                 | 13.28 |       |       |

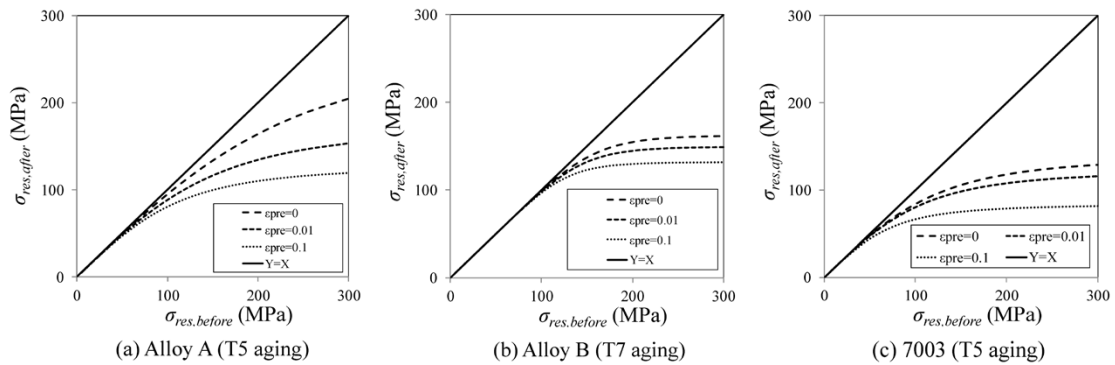


図6 残留応力の人工時効処理による変化（式（5）を用いた試算結果）  
 Fig. 6 Changes in residual stress due to artificial aging process (estimate results using Eq. (5))

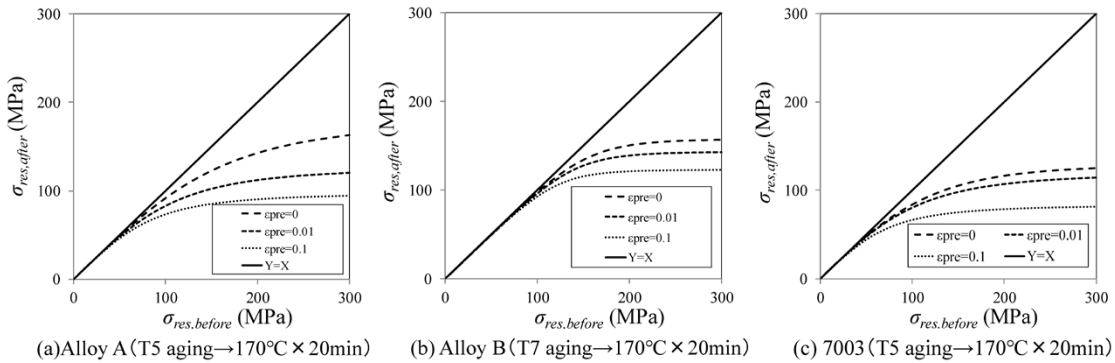


図7 残留応力の人工時効処理および塗装焼付工程による変化（式（5）を用いた試算結果）  
 Fig. 7 Changes in residual stress due to artificial aging treatment and paint baking process (estimate results using equation (5))

むすび = 当社7000系開発合金2種類と規格合金である7003合金の押出材に対して、人工時効処理や塗装焼付工程の温度条件を模擬したクリープ試験を行った。試験結果を用いて、T1調質時の塑性加工で生じる初期の残留応力から、人工時効処理や塗装焼付工程の後の残留応力を予測する方法を開発した。

- (1) 開発合金A、開発合金B、7003合金に関して、人工時効処理や塗装焼付工程を想定した温度条件でのクリープひずみ速度に対する負荷応力や予ひずみの依存性データを取得した。
- (2) 種々の仮定のもとで、人工時効処理や塗装焼付工程による応力緩和特性の予測式を作成した。人工時効処理および人工時効処理+塗装焼付処理による応力緩和は、初期の残留応力が高いほど、また予ひずみが多いほど顕著であり、残留応力は一定値に漸近する傾向にある。
- (3) 以上の結果から、7000系合金製押出部材に対する熱処理（人工時効処理や塗装焼付工程）は、T1調質

で塑性加工したときに生じる引張残留応力を大幅に低下させ、SCCのリスク低下に寄与することがわかった。

アルミニウム合金の中でも最高クラスの強度が得られる7000系合金を用いた押出部材は、自動車の軽量化に寄与でき、自動車メーカーからの期待も大きい。その期待にこたえるべく、お客様での実用化をサポートする技術開発にも引き続き注力していきたい。

#### 参考文献

- 1) 高木康夫ほか. R&D神戸製鋼技報. 2019, Vol.69, No.1, p.6-10.
- 2) 岡 貴志ほか. R&D神戸製鋼技報. 2004, Vol. 54, No. 3, p.51-53.
- 3) 志鎌隆広ほか. R&D神戸製鋼技報. 2017, Vol.66, No.2, p.90-93.
- 4) 平野正和ほか. 軽金属学会誌. 1991, Vol.41, No.7, p.477-484.
- 5) 軽金属協会. アルミニウム材料の基礎と工業技術. 軽金属協会, 1985, p.169.
- 6) 日本アルミニウム協会. アルミニウムハンドブック. 第6版, 日本アルミニウム協会, 2001, p.10.
- 7) 杉崎勝久. 表面技術. 2002, Vol.53, No.5, p.293-298.

(解説)

## 鑄鉄鑄物部品の硬度予測技術

堤 一之\*<sup>1</sup>・沖田圭介\*<sup>1</sup>(博士(工学))・高川優作\*<sup>1</sup>・椿 翔太\*<sup>1</sup>・西本圭佑\*<sup>1</sup>

### Technology for Predicting Hardness of Cast Iron Parts

Kazuyuki TSUTSUMI・Dr. Keisuke OKITA・Yusaku TAKAGAWA・Shota TSUBAKI・Keisuke NISHIMOTO

#### 要旨

鑄物を強度部材として用いる場合、鑄造中の凝固および冷却過程で生じる不均一性に起因する部位ごとの強度の違いに配慮して設計または加工条件を設定する必要がある。本稿では、鑄鉄鑄物のブリネル硬さに着目し、合金成分や共析組織から鑄鉄のブリネル硬さを予測するための推定式をいくつか紹介した。また、汎用(はんよう)ソフトウェアAbaqusを用いてフェライトとパーライトの組織分率分布を予測する手法を開発し、圧縮機本体ケーシング用鑄物素材に適用した。得られた組織分率と鑄造中の冷却速度から局部的ブリネル硬さを予測した例を紹介した。鑄物素材内部の組織、硬さの不均一性を予測する手段が開発されつつあるが、汎用的に用いる上で解決すべき課題は多く残されていることを解説した。

#### Abstract

When castings are used as strength members, it is necessary to design or set the machining conditions in consideration of the difference in strength for each part due to non-uniformity that occurs during the solidification and the cooling process. This paper focuses on the Brinell hardness of iron castings and introduces several estimation formulas for predicting the Brinell hardness of cast iron from alloy content and eutectoid structure. A general-purpose software, Abaqus, has been used to develop a method for predicting the structural fraction distribution of ferrite and pearlite, and the method has been applied to the casting for a compressor body. An example has been introduced to illustrate the prediction of local Brinell hardness from an obtained microstructural fraction and the cooling rate during casting. Although means are being developed for predicting the microstructure and non-uniformity in hardness of cast material, many problems still remain to be solved for general-purpose applications, as explained in this paper.

#### 検索用キーワード

鑄鉄, 硬度予測式, 鑄造解析, 相変態解析, 共析組織, 圧縮機

まえがき = 数千年の歴史を持つ鑄物は、奈良の大仏から高級炊飯器の鍋などの身近なものまで種々あるが、機械設計者にとっては扱い難い材料である。液体金属の凝固収縮、冷却過程で生じる不均一性は避けがたく、種々の鑄造欠陥だけでなく、部位ごとの冷却速度差による強度特性の違いに配慮せざるを得ないためである。

例えば、JIS G 5502で規定されている球状黒鉛鑄鉄FCD450-10(以下、FCD450という)を用いる場合、引張強さ450 MPaを前提とした設計をしてはならない。規格上保証すべき450 MPaの引張強さは、製品用の溶湯(液体金属)を、製品とは別の型に鑄込んで得た引張試験用の素材の値だからである。このことは、試験片を採取する素材より大きく冷却速度の遅い製品の場合、試験片より強度が低くなること、つまり材料の指示がFCD450であっても製品の引張強度は450 MPa未満となっている可能性があることを示唆している。

製品本体と冷却速度がほぼ一致する材料(本体付供試材)と、別型で鑄込んだ材料(JIS G 5502記載のY型B号供試材)から採取した試験片それぞれの引張強さを比較した例を図1に示す<sup>1)</sup>。この調査から、製品の引張強さが規格値の6割程度しか無い場合もあることがわかる。このことは、同じ製品内であっても冷却速度の異なる

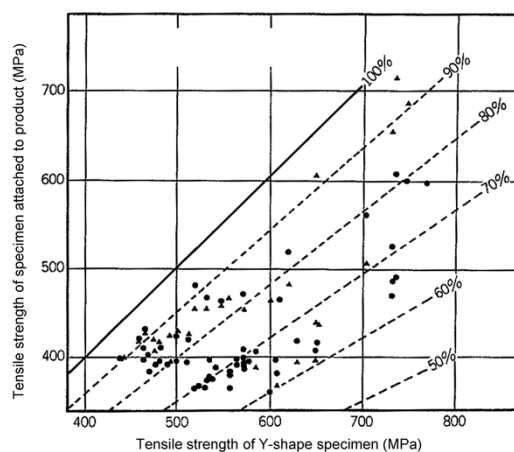


図1 Y形供試材と本体付供試材との引張強さの比較<sup>1)</sup>

Fig.1 Comparison of tensile strength between Y-shape specimens and specimens attached to products<sup>1)</sup>

る部位には強度差が生じる可能性があることも示しており、設計者には、この不均一性にも配慮した材料選定、安全設計が求められる。また保証強度について、製品で保証するのか別鑄込み材で保証するか、製品で保証する場合はどの部位で保証するのかなど、鑄物供給者と齟齬(そご)のないように事前に協議しておく必要がある。

いっぽう、鑄物を機械加工する者にとっても、鑄物の

\*<sup>1</sup> 技術開発本部 機械研究所

不均一性には留意する必要がある。強度指標の一つである硬さが被削性に影響することは広く知られており、鋳鉄に関しても多くの研究がなされてきた<sup>2)</sup>。硬さが場所ごとに異なる場合、加工精度にばらつきが生じる原因ともなりかねないからである。

以上のことから、鋳物製品内の機械的特性の分布を予測する技術は極めて有用である。これまで、鋳鉄の硬度予測機能を持つ汎用ソフトウェアは開発されてきたが、精度の面で改善の余地が多く残されている。本稿では、ねずみ鋳鉄および球状黒鉛鋳鉄の硬度に関する過去の取り組みと、硬度予測の開発状況を紹介する。

## 1. 鋳鉄の硬さと組織の関係

### 1.1 鋳鉄の硬度予測式

鋳鉄の強度特性は、黒鉛の形態（片状/球状、大きさ、分布、密度）、内部の基地組織（結晶粒径、組織分率など）だけでなく、鋳肌の凹凸、表面組織など諸要因で決まる。例えば、球状黒鉛鋳鉄の疲労強度に対しては、鋳肌の凹凸などにも配慮する必要がある<sup>3)</sup>。

いっぽう硬さは、通常、基地組織の硬さで決まる。つまり、フェライト・パーライトが基地組織である場合、フェライトより硬いパーライトの体積分率が高いほどマクロな硬さは上昇する<sup>4)</sup>。Yangらは、基地組織と冷却速度の関係に着目し、種々のねずみ鋳鉄の化学成分との相関も考慮したブリネル硬さHBの予測式(1)を提案している<sup>5)</sup>。

$$HB = 106.7 + 111.1 Cr + 15.8 Cr^2 + 150.8 V - 9.6 V^2 - 93.7 Mo + 167.4 Mo^2 + 20.7 Cu - 10.6 Ni + 74.1 (dT/dt)_{900} - 15.3 (dT/dt)_{900}^2 \dots\dots\dots (1)$$

ここで、Cr, V, Mo, Cu, Niは各合金成分の重量濃度(wt%)、(dT/dt)<sub>900</sub>は1,173 K (900°C)における冷却速度(K/s)である。

いっぽうCatalinaらは、黒鉛、フェライト、パーライトそれぞれの硬さの違いに着目して式(2)を提案している<sup>6), 7)</sup>。マクロな硬さは、黒鉛、フェライト、パーライトそれぞれの単相としての硬さが重畳するものとした。また、フェライトの硬さは、最も影響する因子としてSiの重量濃度(Si)の関数とした。いっぽう、パーライトの硬さは組織形態の影響を強く受けると考え、パーライトを構成する層状フェライトとセメントタイトの層間距離で定義した。

$$HB = 100 f_{gr} + HB_a f_a + HB_p f_p$$

$$HB_a = 54 + 37 Si$$

$$HB_p = 110 + 87 (L_p)^{-0.5} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、HB<sub>a</sub>はフェライト単一組織のブリネル硬さ、HB<sub>p</sub>はパーライト単一組織のブリネル硬さ、f<sub>gr</sub>, f<sub>a</sub>, f<sub>p</sub>は黒鉛、フェライト、パーライトの体積分率、L<sub>p</sub>はパーラ

イト層間距離(μm)である。式(2)は、球状黒鉛鋳鉄についても成立するとされ、その場合のフェライトの硬さについては、式(3)が示されている<sup>6)</sup>。

$$HB_a = 223 + 50 (Mn + Cu + Cr + Mo) + 10Ni + 20 \{ (dT/dt)_{850} - 0.5 \} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、(dT/dt)<sub>850</sub>は1,123 K (850°C)における冷却速度である。

ほかにも、球状黒鉛鋳鉄の硬度予測が提案されており、Lundbäckらは、Siの重量濃度が1.7~4.9%のときに式(4)が成立するとしている<sup>8)</sup>。

$$HB = HB_a f_a + HB_p f_p$$

$$HB_a = 54 + 37 (Si)$$

$$HB_p = 167 + 31 (Si) \dots\dots\dots (4)$$

以上に述べた過去の研究により、ブリネル硬さが化学成分や冷却速度で近似し得ることが示されてきた。しかし、鋳造時に混入する窒素、スクラップ原料に含まれるほう素によって材料硬さが変動することなど、式(1)~(4)のいずれの式でも考慮されていない硬さへの影響因子がある。すなわち、汎用性の高い近似式を得るためには、更なる研究が必要である。

実用的には、化学成分を限定し、冷却速度だけに着目して製品内の硬度分布を求めることも有用であり、当社は、1.2節で述べる実験結果を用いて、ねずみ鋳鉄の硬度予測式(5)を提案している。

$$HB = HB_{gr} f_{gr} + HB_a f_a + HB_p f_p$$

$$HB_{gr} = 100$$

$$HB_a = 5.0 \times 10 + 2.3 \times 10^{-2} (dT/dt)_{850}$$

$$HB_p = 1.3 \times 10^2 + 2.3 \times 10^{-2} (dT/dt)_{850} \dots\dots\dots (5)$$

### 1.2 ねずみ鋳鉄の硬さと組織

本節では、ねずみ鋳鉄の硬さと組織について調査した例を記載する。表1に示す化学成分Aのねずみ鋳鉄(JIS-FC250)について、φ20~200 mmの丸棒を同時に鋳造することにより、冷却速度の異なる組織の試験片を作製し、組織と硬さの関係を求めた。鋳造にはフラン自硬性砂型を用い、各試験片の高さはいずれも200 mmとした。

丸棒試験片の中心に相当する位置にシースK熱電対の先端を合わせ、鋳造開始から素材を砂型から取り出すまで、連続的に温度を測定した。

図2に示すφ100 mm丸棒中心の温度履歴を例に、鋳造後の温度変化について説明する。砂型に注がれる直前に1,674 Kであった液体金属は、型内を移動しながら冷却されていき、共晶凝固を開始する。このとき凝固潜熱が発生して冷却は一時停滞(図2中⑤)、凝固完了すると再び冷却速度が大きくなる。その後、約1,000 K程度まで冷却が進むと共析変態が始まり、ここでも変態潜熱による冷却の一時的停滞(図2中⑥)の後、共析変態終了とともに冷却速度が大きくなる。以上の特徴から、凝

表1 供試材FC250の化学組成  
Table 1 Chemical compositions of FC250 specimens

| Material | C    | Si   | Mn   | P     | S     | Cu    | Ni    | Cr    | Mo    |
|----------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A        | 3.22 | 1.97 | 0.63 | 0.048 | 0.052 | 0.091 | 0.009 | 0.025 | 0.004 |
| B        | 3.18 | 2.08 | 0.59 | 0.034 | 0.046 | 0.020 | 0.010 | 0.030 | <0.01 |
| C        | 2.96 | 1.90 | 0.83 | 0.032 | 0.056 | —     | —     | —     | —     |

固や共析変態の開始、終了を判別することができる。各区間平均の冷却速度を表2にまとめた。

各試験片の中心部の組織を図3に示す。図3中にはナイトール腐食後に画像処理して求めた黒鉛、フェライト、パーライト組織の面積分率を併記した。試験片形状が大きいほどパーライト分率は低くなり、フェライト分率は高くなった。このことは、試験片形状が大きいほど冷却速度が遅くなることから説明できる。図4に示すように、組織と冷却速度の関係で整理すると一般に言われるように冷却速度が速いほどパーライトの組織分率は上昇し、フェライトの組織分率は低下する結果となる。

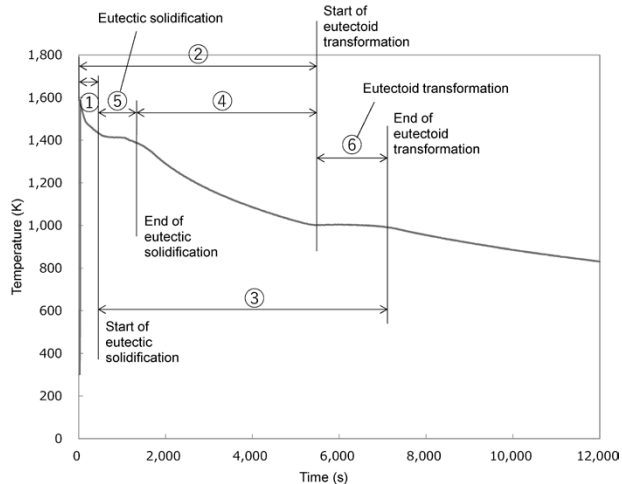


図2  $\phi 100$  mm 試験片中心の温度履歴  
Fig.2 Cooling curve at center of  $\phi 100$  mm specimen

なお、図4中の冷却速度は、共晶凝固終了後から共析変態開始直前までの平均値(表2中④)を用いた。

基地組織とブリネル硬さの関係を図5に示す。ブリネル硬さはJIS Z 2243に準拠して求めた。図5中には、前述の実験結果に加え、表1の化学成分B, Cに相当するJIS-FC250製の産業機械用鋳造部品の実測例を追記した。各材料の化学成分は異なるがパーライト分率が増加するとブリネル硬さが高くなる傾向は一致した。いっぽう、Mn量の多い素材Cは、ほかの材料よりも硬度が高い傾向を示した。

Aの化学成分と冷却速度の測定値をYangの式(1)に代入して求めたブリネル硬さと実測した値とを比較して図6に示す。なお、図6中には本実験結果から求めた近似式(5)を併記した。Yangの式から求めた予測と実測値は比較的良く一致しており、鋳物各部の鋳造中の温度履歴が得られれば硬度分布を近似的に求められることが確認できた。ただし、前述したMnの影響など、式(1)や式(5)に含まれない元素による硬度への影響が

表2 試験片中心の平均冷却速度  
Table 2 Average cooling rates at center of specimens (K/s)

| Diameter (mm) | Evaluation section No. in Fig.2 |       |       |       |
|---------------|---------------------------------|-------|-------|-------|
|               | ①                               | ②     | ③     | ④     |
| 20            | 0.626                           | 0.761 | 0.624 | 0.740 |
| 50            | 0.592                           | 0.303 | 0.202 | 0.228 |
| 100           | 0.188                           | 0.098 | 0.066 | 0.075 |
| 200           | 0.102                           | 0.040 | 0.022 | 0.026 |

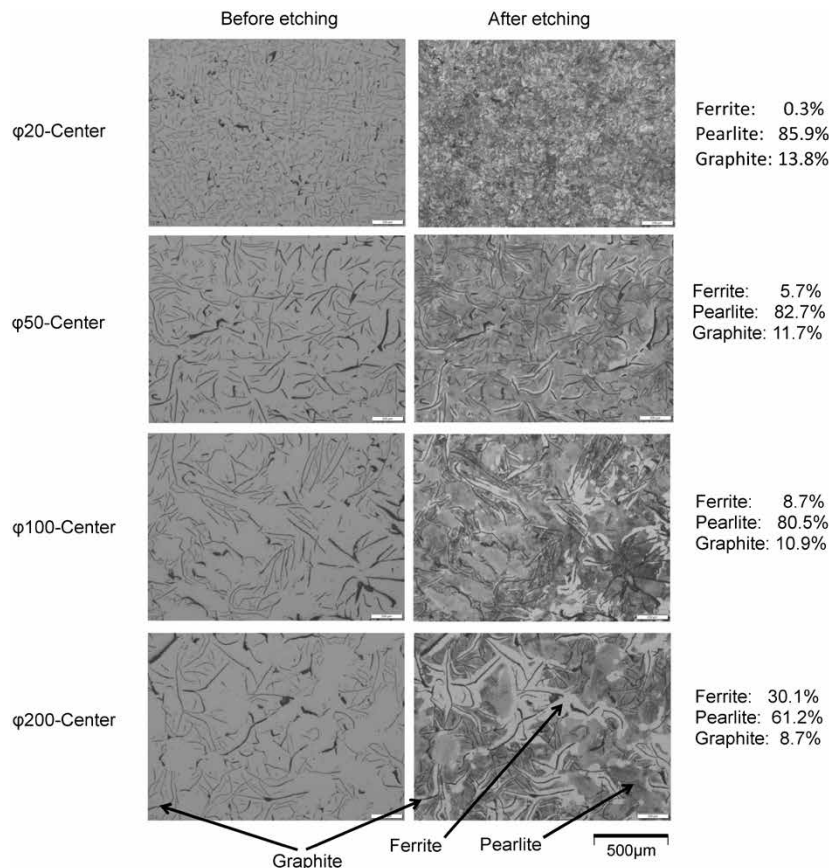


図3 試験片中心部の組織  
Fig.3 Microstructure at center of each specimen

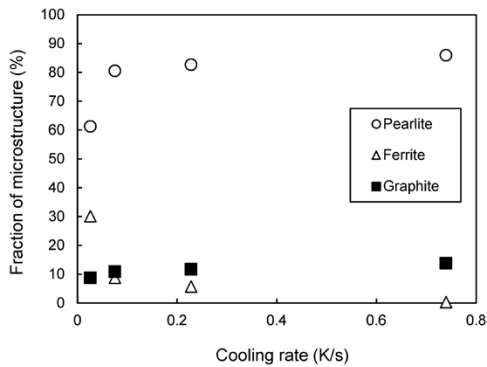


図4 冷却速度と組織分率の関係

Fig.4 Relationship between fraction of microstructure and cooling rate

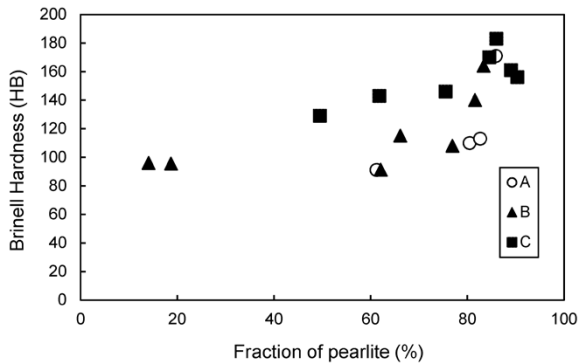


図5 パーライト分率とブリネル硬さの関係

Fig.5 Relationship between hardness and fraction of pearlite

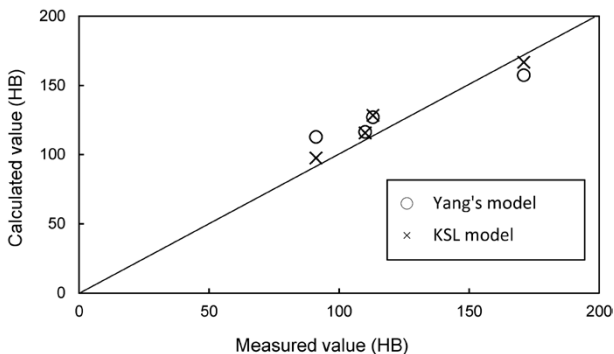


図6 ブリネル硬さの計算値と測定値の比較

Fig.6 Comparison of calculated and measured Brinell hardness

大きい場合には別途補正が必要である。

## 2. ねずみ鋳鉄に対する硬度予測手法の開発

1.2節で述べたように、基地組織とブリネル硬さの相関が強いことから、硬度予測の精度を向上させるためには基地組織の予測をしなければならない。当社は、FEMの汎用ソルバAbaqusとそのユーザーサブルーチンを用いた鋼の組織予測ツールを開発しており<sup>9), 10)</sup>、拡散型変態組織（フェライト、パーライトまたはベイナイト）と無拡散型変態組織（マルテンサイト）の組織分率を算出することができる。ただし、フェライト、パーライト、ベイナイトのそれぞれを区別する機能は無かったため、フェライトとパーライトの組織を判別可能なコードに拡張した。なお本ツールは、晶出する黒鉛形態の予測機能を有していないため、黒鉛の体積分率は一定として、そのほかの基地組織を予測することにした。

### 2.1 フェライト、パーライト組織の予測

オーステナイト相からフェライトまたはパーライトへの拡散型変態の進行には、新相の核生成・成長をモデル化したKJMA式（Kolmogorov-Johnson & Mehl-Avrami equation）である式（6）を採用した<sup>11)</sup>。各相の体積分率 $\xi$ は、変態開始からの時間 $t$ と、材料パラメータ $k, n$ から求められる。

$$\xi = 1 - \exp(-kt^n) \dots\dots\dots (6)$$

なお、拡散型変態の特性を決める材料パラメータ $k, n$ は、計算対象材料のTTT線図から同定した。

フェライトとパーライトの成長は、図7に示すフローにしたがって区別した。TTT線図から求められるパーライト変態開始時間までは、TTT線図にしたがってフェライトが生成され、パーライト変態が開始すると、残留しているオーステナイトがTTT線図にしたがってパーライトになる。

### 2.2 鋳物製品の組織予測手順

これまで述べてきたように、鋳物製品の冷却速度の違いによって基地組織は異なり、基地組織に対応した硬さを示す。すなわち、同じ鋳物製品でも、部位ごとに組織や硬さの違いを生じることがわかる。本節では、図8に示すJIS-FC250製の圧縮機ケーシング素材を例に、硬度予測計算の手順を示す。

はじめに、鋳造方案をモデル化して鋳造時の伝熱・凝固計算を実施する。計算ツールとしては、市販されている鋳造計算用ソフト（例えば、JSCAST）などを用い、図8に示す各部（a~d）の温度履歴を求める。その冷却曲線から共晶凝固終了点と共析変態開始点を決め、その間の平均冷却速度を求める。

つぎに、この平均冷却速度と、あらかじめ用意した

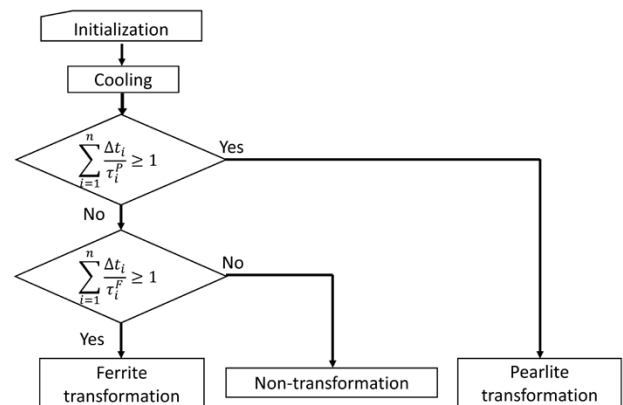


図7 組織予測のフロー

Fig.7 Flowchart for numerical calculation of microstructure

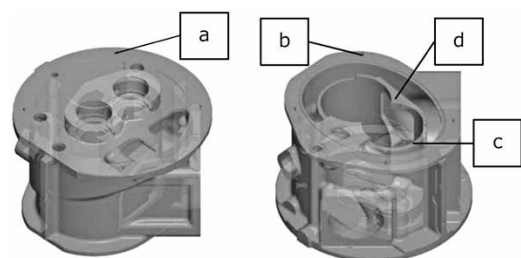


図8 圧縮機本体ケーシングの硬度評価位置

Fig.8 Measurement points of hardness in compressor casing



表3 同一品内の組織と予測硬度の分布

Table 3 Distribution of microstructure and predicted Brinell hardness within same product

|                       |          | Position |      |      |      |
|-----------------------|----------|----------|------|------|------|
|                       |          | a        | b    | c    | d    |
| Cooling rate (K/s)    |          | 0.10     | 0.11 | 0.80 | 0.05 |
| Volume fraction (%)   | Ferrite  | 5.70     | 5.20 | 0.50 | 16.8 |
|                       | Pearlite | 84.3     | 84.8 | 89.5 | 73.2 |
| Brinell hardness (HB) |          | 121      | 122  | 178  | 108  |

TTT線図，黒鉛量を計算条件とし，2.1節で開発したAbaqusユーザーサブルーチンを用いた予測計算にてフェライト，パーライトの組織分率を求める。さらに，求めた組織分率，冷却速度，化学成分から各種の硬度予測式を用いて硬さを予測する。

各部の冷却速度，フェライトとパーライトの組織分率，式(5)を用いて推定したブリネル硬さを表3に示す。このように，製品内に分布する硬さを求めることができた。

**むすび** = 本稿では，硬度予測，そのための共析変態組織予測を主眼に述べた。とくに，素材の内部の組織，硬さの不均一性を予測する手段が開発されつつある段階であること，基地組織の予測，基地組織から硬さを予測する手法は，それぞれが汎用的に用いるうえで解決すべき課題を多く含んでいることを説明した。

いっぽう，鑄鉄の組織予測をするためには，本稿で触れていない黒鉛形態の予測も必要になってくる。久保らは，湯流れや凝固のようなマルチスケールの計算，結晶粒組織などメゾスケール計算，さらにはデンドライト形状などのミクロスケール，第一原理などをつないでいく構想を提唱している<sup>12)</sup>。しかし，実用的なレベルに到達するまでは時間を要すると思われる。また，組織や硬さの予測ができたとしても，鑄肌の凹凸，表面組織の影響，

黒鉛の形態（分布，密度）など，ほかにも考慮すべき事項は多い。設計者は，使用環境，条件に応じて評価すべき強度特性が静的強度なのか，動的強度（低サイクル／高サイクル／摺動（しゅうどう）の各疲労など）なのかを判断し，それぞれに応じて影響因子を考慮しなければならないからである。

しかしながら，本稿で述べた予測技術の精度が向上すれば，鑄鉄の扱いやすさ，すなわち設計のしやすさや品質安定性は高まっていく。また，変態塑性を含む高温強度特性を織り込むことが可能になれば，鑄物の残留応力や形状（変形）予測の精度向上も期待できる。

このように，継続的な技術発展の結果として，ニアネットシェイプな造形が可能であるという「鑄物」のメリットを最大限に享受できるようになることを期待したい。

#### 参考文献

- 1) 日本機械工業連合会編. 球状黒鉛鑄鉄品の本体付供試材の機械的性質試験に関する調査研究報告書(1). 1991, p.118.
- 2) 渡邊遼河ほか. 日本鑄造工学会第168回全国講演大会講演概要集. 2016, p.5.
- 3) 山辺純一郎ほか. 日本機械学会論文集A編. 2005, Vol.71, No.712, p.1690-1698.
- 4) 鹿毛秀彦ほか. 鑄物. 1984, Vol.56, No.7, p.408-414.
- 5) Yang et al. 57<sup>th</sup> World Foundry Congress, Osaka, Japan, 1990-9-23/28, Japan Foundrymen's Society, 1990, p.21.
- 6) Catalina et al. Proc.MCWASP VIII, San Diego, USA, 1998-6-7/12, TMS, 1998, p.455-462.
- 7) Guo et al. 3<sup>rd</sup> Pacific Rim Int. Conf. of Modeling of Casting and Solidification Processes, Beijing, China, 1996-12-9/11, CSM, 1996, p.25-33.
- 8) E.Lundbäck et al. Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes V, The Minerals, Metals & Materials Society, 1991, p.479-484.
- 9) K. Okita. IDE 2008. Bremen, Germany, 2008-9-17/19, IWT, 2008, p.285-292.
- 10) 沖田圭介ほか. R&D 神戸製鋼技報. 2011, Vol.61, No.1, p.70-74.
- 11) Denis et al. Mats. Sci. Tech. 1985, Vol.1, p.805-814.
- 12) 久保公雄. 鑄造工学. 2011, Vol.83, No.8, p.486-493.

(論文)

# 理想化陽解法FEMによる片面突合せ溶接時の高温割れおよび変形解析

三輪剛士\*<sup>1</sup>・山崎 圭\*<sup>1</sup>(工学博士)・西原健作\*<sup>2</sup>・柴原正和\*<sup>3</sup>(工学博士)

## Analysis of Hot Crack and Welding Deformation during One-side Butt Welding Using Idealized Explicit FEM

Tsuyoshi MIWA・Dr. Kei YAMAZAKI・Kensaku NISHIHARA・Dr. Masakazu SHIBAHARA

### 要旨

本稿では、理想化陽解法FEMを用いた片面突合せ溶接時の高温割れ解析事例および溶接変形解析を報告した。高温割れ解析では、BTR内で発生する塑性ひずみの増分値および温度勾配(こうばい)ベクトルを高温割れ発生指標として評価し、これらを溶接実験結果と比較することにより、本解析手法による高温割れ発生予測の妥当性と有効性を検討した。また、変形解析では、片面サブマージアーク溶接法(FCB<sup>TM</sup>法)および片面ハイブリッドタンデムマグ溶接法(HT-MAG<sup>TM</sup>法)に対して実構造物サイズレベルの検討を行った。本解析手法を適用することにより、これまで困難であった大規模解析であっても高速かつ高精度に変形予測できることを示した。

### Abstract

This paper reports on the analyses by idealized explicit FEM of hot crack and welding deformation during one-side butt welding. In the hot crack analysis, the incremental value of the plastic strain generated in the brittle temperature range (BTR) and the temperature gradient vector have been evaluated as the occurrence index of hot cracks. By comparing these with the results of welding experimentation, the validity and effectiveness of the hot crack occurrence forecast by this analysis method have been examined. In the deformation analysis, the actual structure size level has been examined for one-side submerged arc welding (FCB<sup>TM</sup> method) and one-side tandem welding (HT-MAG<sup>TM</sup> method). It has been shown that the application of these analysis methods has enabled deformation forecast at high speed and with high accuracy even in large-scale analyses, which hitherto have been difficult.

### 検索用キーワード

高温割れ, 片面溶接, タンデム溶接, 理想化陽解法, 熱弾塑性解析, 変形解析, FEM, HT-MAG

まえがき = 近年、実用構造物の力学解析には数値シミュレーション手法が広く活用されており、とくに有限要素法(以下、FEMという)は、設計・生産の幅広い分野に導入が進められている。しかし、溶接力学解析への適用については、その適用範囲が溶接継手近傍に限られる場合が多く、大規模解析への適用例は少ない。これは溶接が移動熱源による非線形過渡現象であることに起因している。現状、3次元応力・変形挙動を精度良くシミュレートするためには静的陰解法FEMを用いるのが一般的である。しかし、この手法では、解析規模が大きくなるとメモリ使用量および解析時間が問題となる。また、溶接時の高温割れを解析するためには、高温部の変位・ひずみ挙動を小さな時間増分・温度増分を用いて正確に解析する必要があり、溶接継手のみならず溶接構造までを解析対象とする場合は、必然的に解析時間が膨大となる。

本稿では、高速かつ省メモリで解析できる理想化陽解法FEMを大規模力学解析に適用し、溶接時の高温割れや実構造物を対象とした溶接変形の解析に本手法が有効であることを示した。

## 1. 理想化陽解法FEMを用いた高温割れ解析手法

### 1.1 理想化陽解法FEMによる溶接力学解析

FEM熱弾塑性解析手法を大規模・高速化した理想化陽解法FEMの解析手法について説明する。従来の溶接力学解析では、慣性力や減衰力の影響は小さいと考え、静的陰解法FEMを用いて解く方法がほとんどである。

$$[M]\{\ddot{u}\}_i + [C]\{\dot{u}\}_i + [K]\{u\}_i = [F]_i, \dots \dots \dots (1)$$

すなわち、運動方程式(1)における第1項(慣性項)と第2項(減衰項)の影響は無視できる程度に小さい準静的な現象であると仮定し、増分型で記述された全体剛性方程式 $[K]\{u\}_i = [F]_i$ を解くものである。いっぽう、理想化陽解法FEMでは、外力として熱伝導解析により得られた温度増分を用い、この温度増分による荷重を式(1)に与える。解析速度を高めるために最適化された質量マトリックス $[M]$ 、減衰マトリックス $[C]$ を用いて式(1)を解くことにより、つぎのステップにおける変位を求める。理想化陽解法FEMでは変位の計算を動的陽解法FEMの計算ステップ、すなわち式(1)を解くことによって計算を進める。計算ステップを進めること

\*<sup>1</sup>溶接事業部門 技術センター \*<sup>2</sup>コベルコ溶接テクノ 技術調査部 \*<sup>3</sup>大阪府立大学 工学研究科

により変位が一定値に収束していき、得られた変位が静的平衡状態、すなわち、 $[K] \{u\}_i = [F]_i$  を満たすまでこれを繰り返す。静的平衡状態が得られた後は、つぎの温度ステップにおける変位の計算へと移る。このように、荷重ステップにおける変位の計算を疑似的な動的問題ととらえ、疑似的な時間ステップに分割して解析を進める。なお、静的陰解法FEMでは、系全体での剛性方程式を解く必要があるため、大規模解析においては各計算ステップにおける計算量が膨大となる。いっぽう、この理想化陽解法FEMでは、計算ステップを分割して解析を進めることから全体剛性方程式を解く必要がなく、各計算ステップにおける計算量は静的陰解法FEMに比べてはるかに小さくなる。したがって、計算するステップ数自体は増加しても全体として計算の高速化、省メモリ化が可能となる<sup>1)</sup>。また、理想化陽解法FEMは、熱弾塑性解析において静的陰解法FEMで得られる解と同等の状態に達するまで動的陽解法FEMを用いて時間ステップを進めるため、従来手法とほぼ同等の解析精度を実現し<sup>2)</sup>、なおかつ、従来手法に比べて大規模な解析が可能となる<sup>3)</sup>。

### 1.2 高温割れ解析手法の概要

高温割れ発生メカニズムの概要を図1に示す。一般的に金属材料では、液相線温度と固相線温度の間で延性が極めて低くなる凝固脆性温度域 (Brittle Temperature Range, 以下BTRという) が存在する。高温割れは溶接金属の凝固過程において、延性の乏しいBTR内で大きなひずみが生じた場合に発生すると考えられており、割れが発生する最小のひずみを限界ひずみと定義し、BTR内において溶接金属に作用するひずみと高温延性曲線によって割れの発生を評価するという考え方が提案されている<sup>4)</sup>。

そこで本稿では、図2に示すように、理想化陽解法FEM解析の冷却過程において、材料組成に応じて解析前に指定した液相線温度と固相線温度間のBTR内で発生する塑性ひずみの増分をBTR塑性ひずみ増分と定義し、これを高温割れの発生指標と考え、割れに及ぼす諸因子の影響について検討した。

また、溶接金属の最終凝固部付近の凝固形態は、耐高温割れ性に大きく影響し、結晶同士の会合角度が小さく、突合せ凝固 (正面衝突凝固) する場合は、割れを助長する不純物偏析線が出現することが実験的に確認されている<sup>5)</sup>。なお、凝固の初期を除くと、溶接金属の凝固成長方向は、おおよそ最大温度勾配の方向と一致すると考えられる。そこで本稿では、溶接金属の凝固成長方向を考慮するために、熱伝導解析から得られる温度勾配ベクトルから、簡易的に凝固成長の方向を決定する手法を提案した。すなわち、冷却過程において液相線温度を通過し、BTR内に遷移した際の温度勾配ベクトルをBTR温度勾配ベクトルと定義し、この温度勾配ベクトルの向きを凝固成長方向と仮定することにより、図3に示すように、最終凝固域において柱状晶同士が会合する位置での温度勾配ベクトルと溶接線に対して垂直な方向となす角度 (以下、柱状晶成長角度という) を評価した。

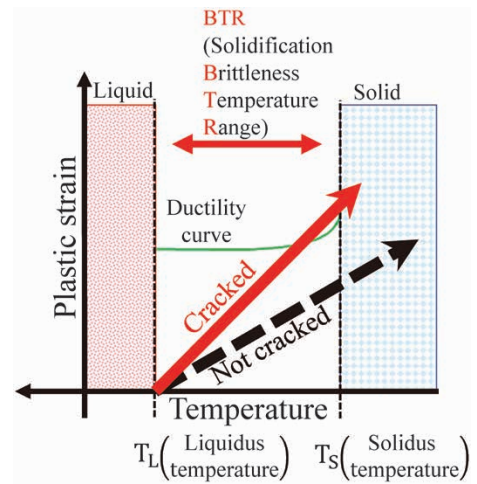


図1 高温割れ発生のメカニズム  
Fig.1 Mechanism of hot crack

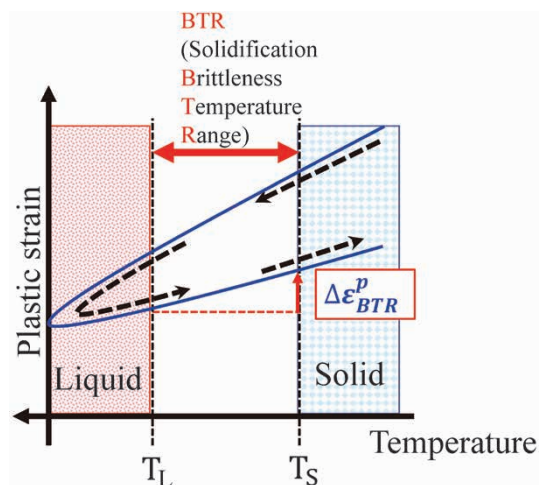
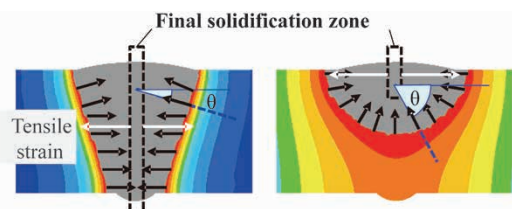


図2 冷却時におけるBTR塑性ひずみ増分  
Fig.2 Schematic illustration of plastic strain increment in BTR during cooling



→ : Dendrite growth direction ≡ Temperature gradient in BTR  
θ: Angular of dendrite growth

図3 BTR温度勾配ベクトル  
Fig.3 Schematic illustration of BTR temperature gradient vector

## 2. 片面タンデム溶接法における高温割れ解析

造船における板継工程において、溶接の自動化・高効率化を実現する片面タンデム溶接法を対象とし、高温割れを加速させる実験と実験を模擬する理想化陽解法FEMによる解析結果を示す。

### 2.1 片面タンデム溶接法における割れ試験方法

供試鋼板にJIS G 3106 SM490Aを用い、小型簡易自動溶接台車により下向姿勢による片面初層溶接を行った。試験板形状を図4、試験条件を表1、施工法の模式図を図5に示す。なお、図4中①、②、③の点については2.3節で説明する。始末端および溶接線中央部に高さ

5 mm × 長さ50 mmの面内仮付けを施し、溶融池の安定化と高溶着化のために、開先内に開先充填用カットワイヤ (FAMILIARC<sup>TM</sup>注1) M-GRITS, φ1.2 mm × 1.4 mm) を散布し、裏当て材としてFAMILIARC<sup>TM</sup>FB-B3を溶接線側全線に貼り付けた。ワイヤは両極ともにFlux Cored Wire (以下、FCWという) を用い、先行電極にFAMILIARC<sup>TM</sup>MX-100E (極性DCEP)、後行電極にFAMILIARC<sup>TM</sup>DW-1ST (極性DCEN) を用いることによりアーク干渉を抑制した。電極間距離を40 mmとし、板厚を16, 25, 32 mmと変化させ、本溶接部600 mm (始端タブを除く) の高温割れ発生位置や長さをX線透過試験により評価した。

## 2.2 片面タンデム溶接法における割れ試験結果

高温割れ試験結果を図6に示す。板厚16 mmでは溶接線全長において高温割れは発生しなかった。しかし、板厚25 mmでは溶接線中央に位置する開先の仮付け部近傍において高温割れが発生しており、板厚32 mmにおいては仮付け部以外の箇所にも高温割れが散見された。板厚25 mmにおいて割れが発生した箇所および割れが発生していない箇所の断面マクロ組織写真を図7に示す。高温割れは溶接金属の上方部で発生しており、割れ発生箇所における柱状晶成長角度は小さい。なお、板厚32 mmで発生した高温割れにおいても溶接金属表面

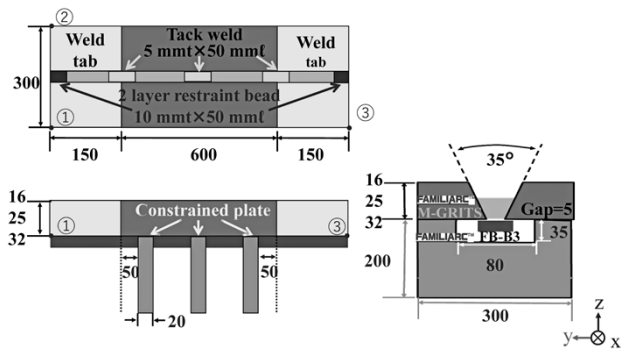


図4 試験板の形状と寸法  
Fig.4 Shape and dimensions of test plate

表1 溶接条件  
Table 1 Welding conditions

| Electrode | Polarity | Wire                                   | Welding current - arc voltage | Electrode distance | Welding speed |
|-----------|----------|--|-------------------------------|--------------------|---------------|
| Leading   | DCEP     | FAMILIARC <sup>TM</sup> MX-100E (φ1.6) | 410 A-34 V                    | 40 mm              | 250 mm/min    |
| Trailing  | DCEN     | FAMILIARC <sup>TM</sup> DW-1ST (φ1.4)  | 240 A-24 V                    |                    |               |

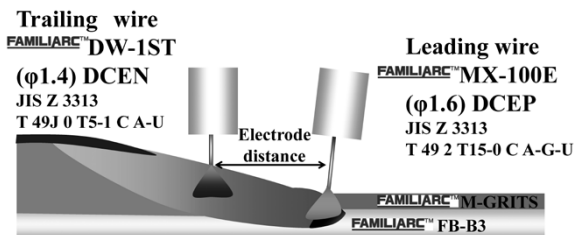


図5 片面初層溶接の模式図  
Fig.5 Schematic illustration of one side tandem welding method

からの距離が同一であったことから、本施工条件では板厚25 mm以上の場合、仮付け部近傍かつ溶接金属上方部において高温割れ発生リスクがとくに高いと推定される。

## 2.3 片面タンデム溶接法を対象とした理想化陽解法 FEMによる高温割れ解析

図4に示す試験体に対して、溶接部近傍断面におけるメッシュ間隔の最小サイズを0.5 mm、溶接線方向のメッシュサイズを1 mmとし、板厚25 mmにおける節点数および要素数を1,122,416および1,059,664とした解析モデルを作成した。解析時間は26 hであった。溶接金属および母材は図8に示すSM490Aの材料定数を用い、BTRを1,350~1,450℃として解析を実施した。境界条件として、図4中の①, ②, ③に示す点の裏面をそれぞれxyz, xz, z方向で拘束した。なお、本解析では凝固潜熱の影響は考慮していない。

解析により得られた溶接金属中央部における柱状晶成長角度を図9に示す。図9には、解析に対応する断面マクロ組織も合わせて示している。板厚16~32 mmでは、裏ビード表面から0~4 mmの領域における柱状晶成長角度は負の値となり、凝固成長方向は溶接金属下部に向かっている。いっぽう、裏ビード表面から4~10 mmの領域では、後行極からの入熱により柱状晶成長角度は正の値となり、凝固成長方向は溶接金属上部に向かっているものの、実験で高温割れが発生した溶接金属の表面近傍(裏ビードから10~14 mmの領域)では柱状晶成長角度の値が小さく、突合せ凝固(正面衝突凝固)を呈している。したがって、上記解析で得られた柱状晶成長角度は、図9に示す断面マクロ組織で確認される溶接金属

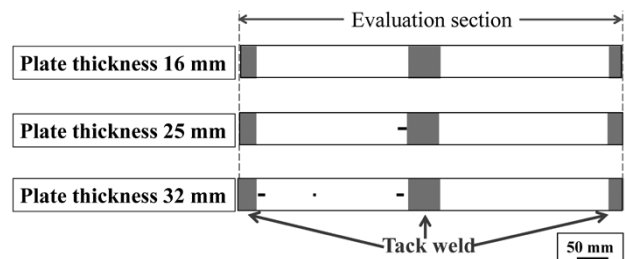


図6 高温割れ試験の結果  
Fig.6 Hot crack test results

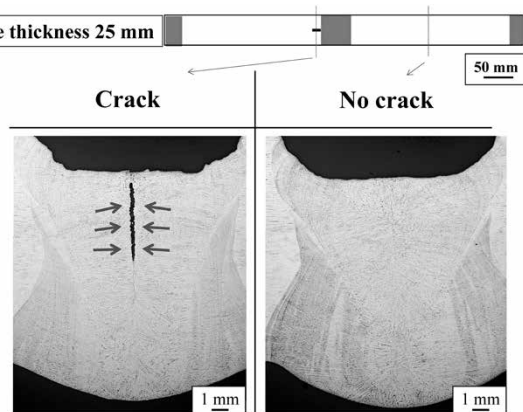


図7 断面マクロ組織  
Fig.7 Cross sectional macrostructures

脚注1) FAMILIARCは当社の登録商標である。

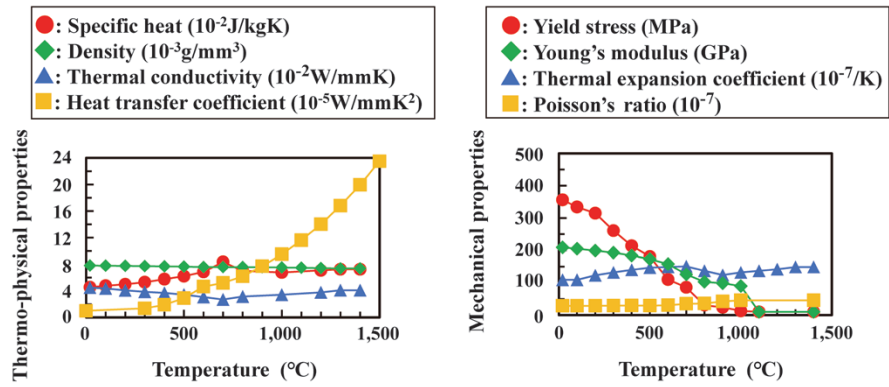


図8 材料定数  
Fig.8 Material constants

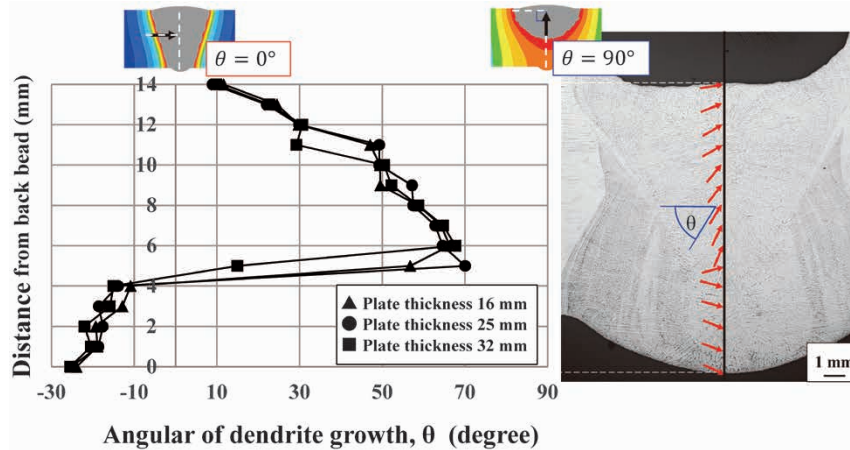


図9 柱状晶成長角度  
Fig.9 Angular of dendrite growth

の凝固形態をおおむね表現できていると考えられる。

つぎに、各板厚の溶接線断面におけるBTR塑性ひずみ増分の分布図を図10に示す。板厚16 mmでは溶接線全線にわたり、BTR塑性ひずみ増分が極端に大きくなる箇所は認められないが、板厚25 mmおよび32 mmでは、溶接線中央に配置された仮付け部近傍かつ溶接金属上方部においてBTR塑性ひずみ増分が大きくなっている。

仮付け部断面におけるBTR塑性ひずみ増分の分布およびBTR温度勾配ベクトルの分布を図11に示す(板厚25 mm)。溶接金属上方部におけるBTR塑性ひずみ増分が相対的に大きいことがわかる。また、溶接金属上方部では柱状晶成長角度も小さくなっている。すなわち、高温割れが発生した板厚25 mm以上の仮付け部近傍は、BTR塑性ひずみ増分が大きい領域と柱状晶成長角度が小さい領域が溶接金属上方部で重なっている箇所であり、本解析手法を用いることにより、高温割れ発生リスクが高い箇所を推定できる可能性を示唆している。

## 2.4 考察

本解析手法で得られた割れ発生部の角変形挙動と割れ発生過程を確認した。熱源移動に伴う仮付け部近傍における評価点温度の変化と、評価点を含む溶接線に垂直な断面における角変形の変遷を図12に示す。図12(a)中の①~⑦に熱源が位置するときの角変形挙動の計算結果を図12(b)、模式図を図12(c)に示す。なお、温度評価点は割れが発生した溶接金属上部表面から2.3 mmの位置、仮付け部端部より10 mm手前の位置とした。板厚

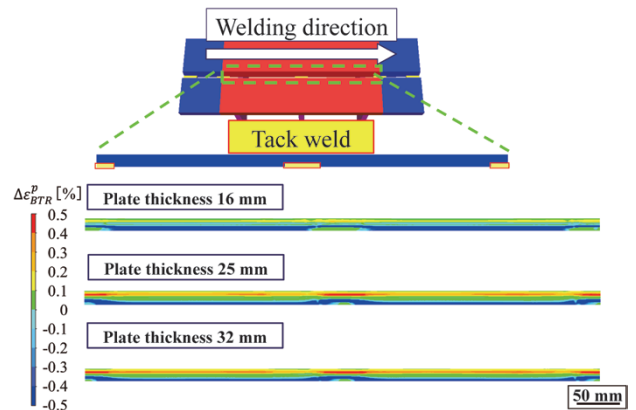


図10 BTR塑性ひずみ増分の分布(溶接線断面)  
Fig.10 Distribution of BTR plastic strain increment in longitudinal section

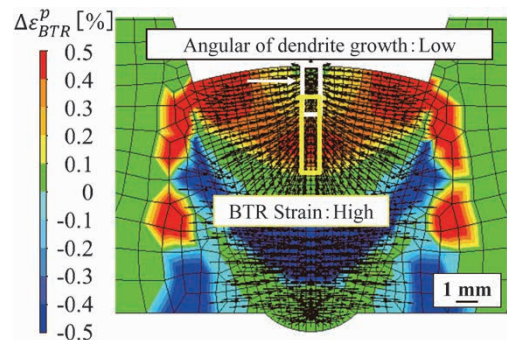
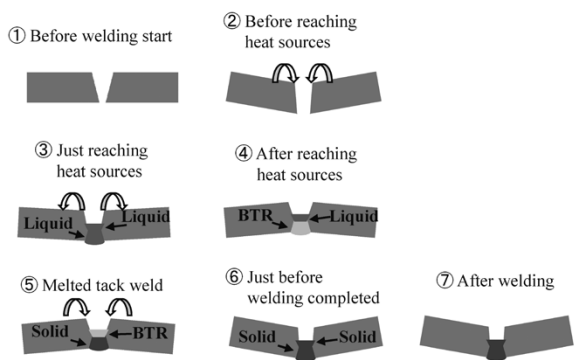
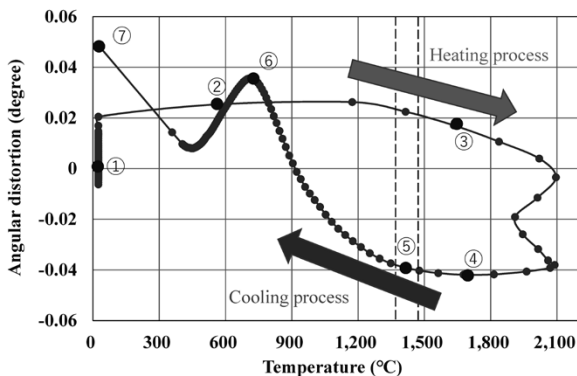
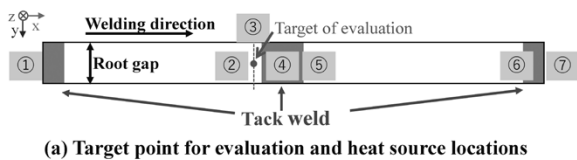


図11 BTR塑性ひずみ増分およびBTR温度勾配ベクトル(仮付け部断面)  
Fig.11 Distribution of BTR plastic strain increment and BTR dendrite growth direction in cross section at tack weld



(c) Schematic illustrations of angular distortion behavior at each heat source location  
 図12 仮付け位置近傍の角変形挙動  
 Fig.12 Angular distortion behavior near tack weld portion

は20 mmとし、溶接線中央を断熱境界面としてy方向を固定した1/2対称モデルを用いた。ここで、①は溶接開始前であり、角変形は生じていない状態である。②は熱源が評価点よりも手前にあり、評価点の断面では既溶接部の角変形影響を受けることになる。ここで、角変形の角度が正の値から増加しているのは母材両端が上昇する挙動を表しており、模式図②に示すように開先角度が狭まる挙動となる。③は熱源が評価点直上に到達した時点を示している。角変形の角度がわずかに低下しているため、開先角度が広がる挙動をとることが確認できる。これは、溶接金属が液相であり、熱源近傍が熱膨張しているためであると考えられる。④は熱源が評価対象断面を通過した後を示している。③から④に至る過程で大きく変形し、角変形の角度が正から負に転じる。溶接金属は先行電極で形成された溶接金属下部から凝固を開始するが、そのときの溶接金属上部は液相であるため周囲の拘束度は小さく、変形への寄与は小さい。その後熱源が前方に移動し、上部が徐々に凝固していくと、既に凝固している下部に拘束されて上部の熱収縮が角変形につながるため、このような大きな変形が生じる。⑤は熱源が仮付け部を通過した後を示しており、評価点がBTRにあることを示している。ここでは、角変形の角

度が上昇傾向にあり、模式図⑤に示すように開先角度が狭まる挙動をとることが確認できる。このとき、評価点には引張方向のひずみが発生する。そして、仮付け部を完全に溶融した瞬間、それまで板の変形を抑制していた仮付けによる拘束が開放され、溶接金属を引き裂く方向にひずみが急速に増大する。その結果、図11に示すように、定常部に比べて仮付け部近傍の溶接金属上部におけるBTR塑性ひずみ増分は大きくなる。また、板厚が大きくなると母材の曲げ剛性の増加が大きくなると考えられる。そのため、板厚16 mmと比較して板厚25 mmおよび32 mmでは溶接線全線にわたって溶接金属上部のBTR塑性ひずみ増分が大きくなり、高温割れが発生するものと考えられる。⑥は溶接終了前を示しており、⑤から⑥にかけて角変形の角度が増加し、負の値から正の値に転じている。したがって、模式図⑥に示すように開先角度が狭まり、V型の角変形となる。⑦は溶接終了後室温まで冷却した状態を示している。⑥の直後に溶接終端の仮付けが溶融し、その瞬間に熱源近傍の膨張変形を抑制していた拘束が開放される。そのため、評価対象断面においてはV型の角変形から開先角度がいったん広がる挙動となる。溶接終了後は溶接金属が収縮するため開先角度が狭まる挙動となり、最終的には⑦に示すような変形状態となる。

このように高温割れの影響因子は多岐にわたり、材料種、溶接入熱条件、電極間距離、開先条件、仮付け状況、鋼材の拘束条件等が複雑に作用している。このため、実験室において高温割れを発生させない適正条件を抽出していたとしても、実際の施工現場では高温割れが発生してしまい、現場で多くの試行錯誤を繰り返すことも少なくない。したがって、前節で紹介したようなシミュレーション手法を用いて実構造物において高温割れ発生リスクのある箇所の事前予測、これを抑制する上で各種影響因子をどのように制御すべきかの施工指針を得ることは、現場での試行錯誤を低減する上で有意義であり、本解析手法は有用なツールになり得ると考えられる。

### 3. 実構造物を対象とした溶接変形解析事例

造船における板継工程では、片面サブマージアーク溶接法であるFCB<sup>TM</sup>法<sup>2)</sup>が広く適用されている。FCB<sup>TM</sup>法は銅板の上に裏当てフラックス(本稿ではFAMILIARC<sup>TM</sup> PF-I50R)を均一な厚さに敷き、それをエアホースなどにより開先裏面に押し当て、表フラックス(本稿ではFAMILIARC<sup>TM</sup> PF-I55E)およびワイヤ(本稿ではFAMILIARC<sup>TM</sup> US-36)を用いて多電極サブマージアーク溶接する片面施工法である。いっぽう、近年、薄板(板厚10 mm程度)での板継工程における溶接変形低減を目的に、2電極ガスシールドアーク溶接法であるHT-MAG<sup>TM</sup>法<sup>3)</sup>が開発されている<sup>6)</sup>。HT-MAG<sup>TM</sup>法は深溶込み化のために先行極にソリッドワイヤであるFAMILIARC<sup>TM</sup> MG-50HMを用い、後行極にはビード形

脚注2) FCBは当社の登録商標である。  
 脚注3) HT-MAGは当社の登録商標である。

状を改善すべくFCWであるFAMILIAR<sup>TM</sup> MX-50HMを用いる施工法である。本稿では、実構造物を対象とした場合におけるFCB<sup>TM</sup>に対するHT-MAG<sup>TM</sup>の変形量低減効果について、理想化陽解法FEMを用いて解析した事例を紹介する。

変形解析対象ワークを図13に示す。板厚9.5 mmの薄板を溶接長12 mとし、3本の溶接線により板継がなされる15.8 m幅のブロック建造工程を解析した。2, 3本目の溶接パスのスタートは前パスの溶接終了直後とした。なお、溶接金属および母材の材料定数は図8と同様とし、境界条件として図13中の①, ②, ③に示す点の裏面をそれぞれxyz方向, xy方向, z方向で拘束した。解析による溶接金属の断面形状および板厚9 mmにおける溶接後の断面マクロ組織を図14に示す。解析より、1,500℃以上に加熱された領域が溶接金属の断面マクロ組織の形態と同様であることが確認された。また、解析条件を表2に示す。溶接部近傍の断面におけるメッシュ間隔の最小サイズを1.5 mm, 溶接線方向のメッシュサイズを10 mmとした。FCB<sup>TM</sup>の節点数と要素数は1,300,605と905,554であり、HT-MAG<sup>TM</sup>の節点数と要素数は1,257,477と、963,202とした。HT-MAG<sup>TM</sup>の溶接入熱はFCB<sup>TM</sup>の1/3程度であるが、いずれも1パス施工であり、良好な溶込み形状になっている。1本目の溶接パス終了後の板厚方向の変位量を図15, 3本目(最終溶接パス)終了後の板厚方向の変位量を図16に示す。なお、板厚方向

の変位量は溶接前の板裏面を基準点としている。また、計算手法の都合上、1本目の溶接による1, 2枚目の板の変形に追従して未溶着である3, 4枚目の板が変形する。2本目の溶接時も同様である。板全域にわたり、板厚方向の変位量はHT-MAG<sup>TM</sup>が小さい。溶接線中央(X=6000)における角変形量を図17に示す。両施工法ともにV型の角変形となるが、板厚方向の最大値と最小値の差はHT-MAG<sup>TM</sup>で63 mm, FCB<sup>TM</sup>で185 mmであり、HT-MAG<sup>TM</sup>はFCB<sup>TM</sup>の1/3程度である。また、溶接開始部を基準とした縦曲がり変形量を図18に示す。なお、施工法によって溶接金属形状が異なるため、母材中央である3枚目の板中央における縦曲がり変形量を比較した。両施工法は変形方向が異なっており、HT-MAG<sup>TM</sup>は溶接進行方向に進むにつれて下方に沈み込む変形であるが、FCB<sup>TM</sup>では逆に反り上がる変形となる。計算手法の都合から、縦曲がり変形量の比較に対して基準線が固定できないため、X=0における接線からの変位量とした。接線からの最大変位量はHT-MAG<sup>TM</sup>で23 mm, FCB<sup>TM</sup>で82 mmであり、HT-MAG<sup>TM</sup>の縦曲がり最大変位量はFCB<sup>TM</sup>の1/3以下であることが確認できる。

溶接変形は溶接入熱の影響が大きいものの、電極数や電極間距離、開先条件や拘束条件、溶接順序などの因子も変形挙動に影響を与える。本解析手法では、これらを考慮した実大サイズの変形解析(上記の解析2事例)を

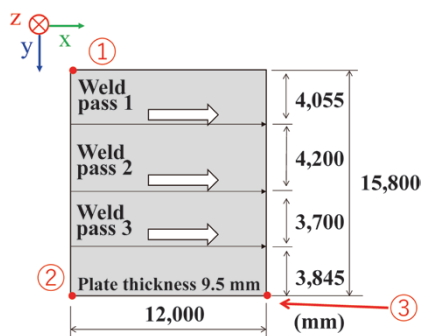


図13 変形解析ワークの形状

Fig.13 Shape and dimensions for deformation analysis

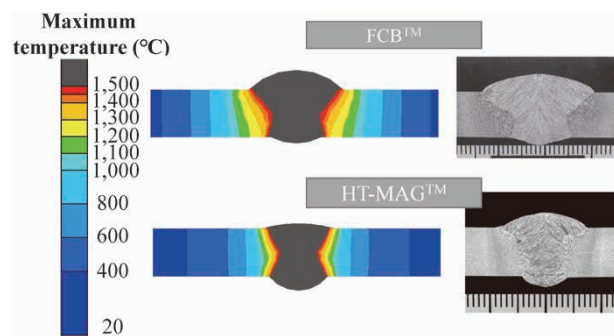


図14 解析による溶接金属断面形状

Fig.14 Cross sectional shape in analysis

表2 FCB<sup>TM</sup>およびHT-MAG<sup>TM</sup>の解析条件  
Table 2 Analysis conditions of FCB<sup>TM</sup> and HT-MAG<sup>TM</sup>

|                      | Leading electrode | Trailing electrode 1 | Trailing electrode 2 | Welding speed | Total heat input | Number of nodes | Number of elements |
|----------------------|-------------------|----------------------|----------------------|---------------|------------------|-----------------|--------------------|
| FCB <sup>TM</sup>    | 1020 A-33 V       | 700 A-40 V           | 700 A-45 V           | 800 mm/min    | 6.99 kJ/mm       | 1,300,605       | 905,554            |
| HT-MAG <sup>TM</sup> | 460 A-32 V        | 250 A-28 V           | —                    | 600 mm/min    | 2.14 kJ/mm       | 1,257,447       | 963,202            |

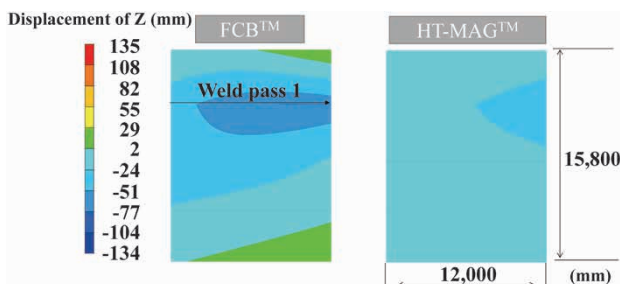


図15 板厚方向変位量 (1本目溶接後)

Fig.15 Displacement of thickness direction after first pass welding

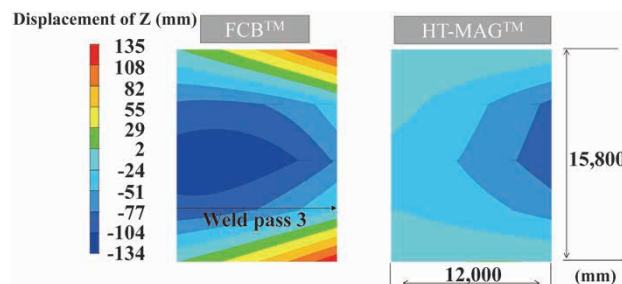


図16 板厚方向変位量 (3本目溶接後)

Fig.16 Displacement of thickness direction after third pass welding

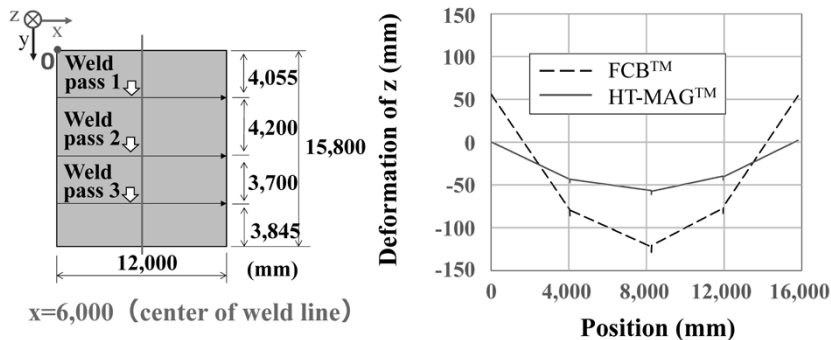


図17 角変形解析結果  
Fig.17 Analysis results of angular deformation

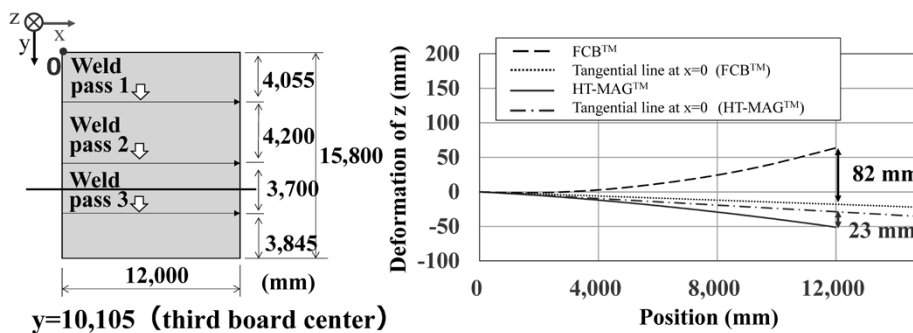


図18 縦曲がり変形解析結果  
Fig.18 Analysis results of longitudinal bending deformation

約157hで完了できている。同等のメッシュサイズを適用した静的陰解法FEMでは100倍以上の時間を要すると想定され、これまで困難とされていた大規模構造物の組立溶接解析において、理想化陽解法FEMは非常に効果的な手法であるといえる。

むすび = 理想化陽解法FEMを用いた高温割れ解析および実構造物サイズにおける溶接変形解析手法を報告した。その結果を以下に示す。

- ①高温割れ解析では、BTR内で発生する塑性ひずみの増分値および温度勾配ベクトルを高温割れ発生指標として評価した。溶接実験結果との比較により、本解析手法を適用すると高温割れの発生を予測できる可能性が示唆された。
- ②変形解析では、FCB™法およびHT-MAG™法を用いて、実構造物サイズを対象とした検討を行い、本解析

手法を適用すると従来は困難であった大規模解析であっても高速かつ高精度に変形予測できることを示した。

実験室では確認が困難な溶接問題は多くあるが、本稿で示した解析手法による「予測」、「性能評価」も溶接ソリューションの1つであると考えられる。今後もさまざまな溶接ソリューションを活用して、顧客のものづくりに貢献していきたい。

#### 参考文献

- 1) 柴原正和ほか. 溶接学会誌. 2014, Vol.83, No.7, p.549-554.
- 2) 生島一樹ほか. 溶接学会論文集. 2013, Vol.31, No.1, p.23-32.
- 3) 生島一樹ほか. 溶接学会論文集. 2015, Vol.33, No.1, p.69-81.
- 4) 仙田富男ほか. 溶接学会誌. 1972, Vol.41, No.6, p.709-723.
- 5) 柿崎智紀ほか. 溶接学会平成29年度秋期全国大会講演概要. 2017-9-11/13, 溶接学会, 2017, p.418-419.
- 6) 袁 倚旻. R&D神戸製鋼技報. 2018, Vol.67, No.1, p.5-10.



(論文)

## 鋼板溶接熱影響部の相変態モデル構築とじん性予測

井元雅弘<sup>\*1</sup>・岡崎喜臣<sup>\*1</sup>・栗飯原周二<sup>\*2</sup>(工学博士)・糟谷 正<sup>\*3</sup>(博士(工学))

### Construction of Phase Transformation Model for Heat-affected Zone of Steel Plate Welds and Toughness Prediction

Masahiro INOMOTO・Yoshitomi OKAZAKI・Dr. Shuji AIHARA・Dr. Tadashi KASUYA

#### 要旨

鋼板溶接熱影響部 (HAZ) のシャルピー吸収エネルギーを最弱リンク論に基づく脆性破壊モデルで予測する際に必要なマイクロ組織特徴量を計算可能とするために、4元系モデル鋼を中心とした相変態データと従来報告されているモデル式を基に相変態モデルの構築を行った。HT570級鋼やHT780級鋼などを中心に化学成分の異なる鋼板に対して、様々な冷却速度におけるHAZの相変態挙動をモデル計算で再現できることを確認した。この相変態モデルの計算から、HAZのシャルピー吸収エネルギーを一貫して予測し、実験結果とよく一致することを確認した。また、予測したシャルピー吸収エネルギーの遷移曲線は、冷却速度の違いによって遷移温度が移行する実験結果と対応した。

#### Abstract

For the purpose of making calculable the microstructure feature value required for predicting the Charpy absorption energy of the heat-affected zones (HAZs) of steel-plate welds with a brittle fracture model based on weakest link theory, a phase transformation model has been constructed on the basis of the phase transformation data on a quaternary model steel and the previously reported model formula. It has been confirmed that the phase transformation behavior of HAZs at various cooling rates can be reproduced by the model calculation for steel plates with different chemical compositions, mainly HT570 grade and HT780 grade steels. Calculations based on this phase transformation model have confirmed that the Charpy absorption energy of HAZ can be consistently predicted, and the calculated values agree well with the experimental results. In addition, the predicted transition curve of Charpy absorption energy corresponds to the experimental results in which the transition temperature shifts due to the difference in cooling rate.

#### 検索用キーワード

厚鋼板, じん性, 溶接熱影響部, HAZ, 組織予測, CCT, 相変態

まえがき = 厚鋼板は、船舶、建築鉄骨、橋梁、海洋構造物等の大型構造物に用いられ、溶接によって組み立てられる。溶接熱影響部 (Heat Affected Zone; HAZ) では、圧延で加工された組織が溶接の熱影響を受けてその特長を失い、結晶粒の粗大化や硬質第二相組織の形成により、一般に溶接前よりもじん性が低下する。このため溶接構造物の安全性担保のために、HAZのじん性確保が求められる。HAZの組織は鋼板の化学成分や板厚だけでなく溶接条件 (入熱量、パス間温度など) に応じて異なる最高到達温度や冷却速度の影響を受けるため、これを実験的に把握するには鋼板の溶製・圧延と溶接施工あるいは溶接を模擬した熱処理が必要となり、多くのコストや時間を要する。データ駆動型の材料開発 (Materials Informatics) が近年注目されているが、HAZじん性の予測に対する機械学習型モデルの構築は、この試作コストを考慮すると難しい。そこで、物理モデルをベースにしてHAZ特性の予測を行うシステムの開発が進められている<sup>1)</sup>。これによりHAZじん性を予測できるようになれば、鋼板の化学成分と溶接プロセスの最適化設計に活用することにより開発効率の向上が期待できる。

HAZでは、とくに上部ベイナイト組織において、じん性が低下することが知られている<sup>2)</sup>。上部ベイナイトでは硬質第二相であるMA (Martensite Austenite constituents) の形成や、有効結晶粒径の粗大化が生じるためである<sup>2), 3)</sup>。この上部ベイナイトの脆性破壊については、マイクロ破壊機構に着目した最弱リンク論によりシャルピー吸収エネルギーを予測するモデルが提案されている<sup>4)</sup>。これは、試験片中のある一点でへき開破壊が発生するとそれが試験片全体に伝播し、最も破壊抵抗の弱い起点が全体の破壊を支配すると考えるモデルである<sup>5)</sup>。このモデルでは、材料の破壊抵抗を計算するために硬質第二相であるMAの分布、ベイナイトラス幅分布、強度などの材料組織情報が必要になる。これら組織因子は、変態温度に依存すると考えられ、鋼材の化学成分、溶接条件で定まる溶接熱履歴からHAZ組織とシャルピー吸収エネルギーを一貫して予測するためには、相変態の挙動を考慮する必要がある。本稿では、アーク溶接された低炭素厚鋼板のHAZを模擬したモデル合金の相変態挙動の実験データに基づき、HAZ組織予測のベースとなる相変態モデルの構築に取り組んだ。また、組織予測の計算結果を用いて、脆性破壊モデルによりシャ

\*1 技術開発本部 材料研究所 \*2 東京大学大学院 工学系研究科 \*3 東京大学大学院 工学系研究科 マテリアル工学専攻

ルピー吸収エネルギーを予測した。

## 1. 相変態予測モデル

HAZでは、鋼材の化学成分と溶接熱履歴に応じて、フェライト、パーライト、ベイナイト、マルテンサイトの各変態が生じる。相変態モデルの考え方はフェライト、パーライト、ベイナイトと同様であり、このうちフェライト変態モデルを代表として取り上げ、マルテンサイト変態モデルを加えて説明する。

オーステナイトからの相変態の反応速度論では、Zener<sup>6)</sup>とHillert<sup>7)</sup>らの式を基に、合金元素や旧 $\gamma$ 粒径の影響を考慮した等温変態モデルの式(1)が一般化されている<sup>8)</sup>。

$$\tau(X, T) = \frac{F(C, Si, Mn, Ni, Cr, Mo, G)}{\Delta T^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)} S(X) \quad \dots\dots (1)$$

ここで、相変態のS字曲線の挙動を表現するS(X)は式(2)のように表される。

$$S(X) = \int_0^X \frac{dX}{X^{0.4(1-X)}(1-X)^{0.4X}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここに、X：変態率

T：温度 (K)

$\tau(X, T)$ ：温度Tで変態率Xに到達するまでの時間(s)

C, Si, Mn, Ni, Cr, Mo：各元素の質量分率

G：旧 $\gamma$ 粒径 (ASTM number)

$\Delta T$ ：過冷度 (K)

Q：活性化エネルギー (kcal/mol)

R：気体定数 (kcal/mol・K)

n：定数

である。これについて、フェライトの等温変態では式(3)のように表される<sup>8)</sup>。

$$\tau = \frac{FC}{2^{0.41G}(Ae_3 - T)^3 \exp\left(-\frac{27500}{RT}\right)} S(X) \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここに、 $Ae_3$ ：フェライト変態開始温度 [K] であり、成分による経験式が提案されている<sup>9), 10)</sup>。また、合金元素による変態速度への影響を考慮したFCは式(4)で表される。

$$FC = \exp(1.00 + 6.31C + 1.78Mn + 0.31Si + 1.12Ni + 2.70Cr + 4.06Mo) \quad \dots\dots\dots (4)$$

連続冷却中のフェライト変態モデルは、式(3)の等温変態モデルを基に各温度での変態率を加算できるよう拡張されており<sup>8)</sup>、式(1)～式(3)を用いて式(5)のように表される。

$$\frac{dX}{dt} = \frac{2^{0.41G}(Ae_3 - T)^3 \exp\left(-\frac{27500}{RT}\right) X^{0.4(1-X)}(1-X)^{0.4X}}{FC} \quad \dots (5)$$

パーライト変態やベイナイト変態についても、これと同様に取り扱うことができる。

いっぽう、マルテンサイト変態については、マルテンサイト分率が100%となるFormaster試験の結果から、マルテンサイト変態率とMs (マルテンサイト変態開始

温度)-T依存性の相関を実験的に決定し、それを用いて変態率を計算できる。

以上に述べた内容をふまえて、HAZの相変態モデルを構築した。変態率の計算に用いる旧 $\gamma$ 粒径は、熱履歴を反映して結晶粒成長を計算できる井川らの式<sup>11)</sup>で求めた。式(4)中に含まれる合金元素の変態遅延の効果を表す係数は経験値であるため、今回適用対象とする低炭素厚鋼板向けに後述する実験結果を用いて各係数を見直した。また、従来の相変態モデルでは式(4)においてCu, V, Nb, Bのような主要な合金元素が考慮されておらず、Fe-0.07, 0.15C-1.5Mn-X (X=Si, Cu, Ni, Cr, Mo, V, Nb, B) 4元系のモデル合金を中心に相変態データを整備した。さらに、合金元素を複合添加したHT570 MPa級やHT780 MPa級鋼の成分と合わせて相変態モデルに含まれるパラメータの見直しを行った。

## 2. 実験方法

表1に示す化学成分の異なる29種のsteel 1～29を真空溶解にて溶製後<sup>12), 13)</sup>、圧延を行い、直径3 mmで長さ10 mmのFormaster試験片を採取した。高周波誘導加熱装置を用いて1,400℃で5秒間保持した後、1,000℃まで50℃/sで冷却し、1,000℃以下の冷却速度が1～50℃/sとなる条件で溶接による熱影響を模擬した熱サイクルを付与した。その際にCCT (Continuous Cooling Transformation) 曲線を取得し、このCCT曲線から温度-変態率を算出した。

Formaster試験後は、試料を研磨してナイタールで腐食させ、光学顕微鏡で観察した。また、5 kgfの荷重でビッカース硬さを測定した。さらに、シャルピー衝撃試験を複数の試験温度で実施した。

## 3. 相変態モデル計算結果と実験結果の比較

モデル鋼のFormaster試験後のミクロ組織の例としてsteel 27のミクロ組織を図1に示す。steel 27はHT570 MPa級実用鋼を模擬した成分である。冷却速度が遅い(1℃/sあるいは3℃/s)場合はフェライトとベイナイトの混合組織になり、冷却速度が大きいとフェライトの割合が少なく、10℃/sではベイナイト、30℃/sでベイナイトとマルテンサイトの混合組織となった。このsteel 27は相変態モデルの係数調整に用いた鋼板であるが、連続冷却中の相変態挙動について、変態率を計算した結果と実験値の比較を図2に示す。冷却速度の違いにより主体組織の相がフェライト、ベイナイト、マルテンサイトと異なるが、いずれの冷却速度でもモデル計算した温度と変態率の関係は実験とよく一致した。また、この相変態モデルを用いて描いたCCT線図を図3に示す。ここでsteel 28はHT570 MPa級、steel 25はHT780 MPa級の鋼板である。マルテンサイト変態開始点の予測精度に改善の余地があるものの、モデル計算したフェライト変態、ベイナイト変態開始線(色付きの線)と実験値(黒い線)は良く一致しており、様々な成分系についてHAZの相変態を計算可能なモデルといえる。

係数調整に用いていないsteel 29の検証計算結果を図4

表 1 モデル鋼の化学成分  
Table 1 Chemical compositions of model steels

(mass%)

| Steel | C     | Si   | Mn   | Cu   | Ni   | Cr   | Mo   | V    | Nb    | B      | N      |
|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|-------|--------|--------|
| 1     | 0.065 | -    | 1.52 | -    | -    | -    | -    | -    | -     | -      | 0.0032 |
| 2     | 0.071 | -    | 1.50 | 0.50 | -    | -    | -    | -    | -     | -      | 0.0015 |
| 3     | 0.073 | -    | 1.53 | -    | 1.00 | -    | -    | -    | -     | -      | 0.0026 |
| 4     | 0.065 | -    | 1.51 | -    | -    | 0.51 | -    | -    | -     | -      | 0.0030 |
| 5     | 0.067 | -    | 1.51 | -    | -    | 1.51 | -    | -    | -     | -      | 0.0031 |
| 6     | 0.066 | -    | 1.50 | -    | -    | -    | 0.21 | -    | -     | -      | 0.0027 |
| 7     | 0.070 | -    | 1.48 | -    | -    | -    | 0.59 | -    | -     | -      | 0.0026 |
| 8     | 0.073 | -    | 1.51 | -    | -    | -    | -    | 0.06 | -     | -      | 0.0025 |
| 9     | 0.065 | -    | 1.48 | -    | -    | -    | -    | -    | 0.029 | -      | 0.0027 |
| 10    | 0.066 | -    | 1.46 | -    | -    | -    | -    | -    | -     | 0.0007 | 0.0032 |
| 11    | 0.067 | 0.40 | 1.47 | -    | -    | -    | -    | -    | -     | -      | 0.0023 |
| 12    | 0.072 | 0.16 | 1.51 | -    | -    | -    | -    | -    | -     | 0.0013 | 0.0026 |
| 13    | 0.155 | -    | 0.80 | -    | -    | -    | -    | -    | -     | -      | 0.0034 |
| 14    | 0.152 | -    | 1.51 | -    | -    | -    | -    | -    | -     | -      | 0.0018 |
| 15    | 0.142 | -    | 1.51 | -    | 1.50 | -    | -    | -    | -     | 0.0010 | 0.0031 |
| 16    | 0.154 | -    | 1.53 | -    | 3.01 | -    | -    | -    | -     | 0.0011 | 0.0032 |
| 17    | 0.158 | -    | 1.52 | -    | -    | 0.54 | -    | -    | -     | -      | 0.0020 |
| 18    | 0.147 | -    | 1.49 | -    | -    | 1.50 | -    | -    | -     | -      | 0.0007 |
| 19    | 0.151 | -    | 1.53 | -    | -    | -    | 0.19 | -    | -     | -      | 0.0021 |
| 20    | 0.143 | -    | 1.49 | -    | -    | -    | 0.63 | -    | -     | -      | 0.0008 |
| 21    | 0.149 | -    | 1.50 | -    | -    | -    | -    | 0.06 | -     | -      | 0.0009 |
| 22    | 0.156 | -    | 1.52 | -    | -    | -    | -    | -    | 0.030 | -      | 0.0021 |
| 23    | 0.151 | -    | 1.55 | -    | -    | -    | -    | -    | -     | 0.0010 | 0.0027 |
| 24    | 0.130 | 0.30 | 0.91 | 0.20 | 0.78 | 0.51 | 0.40 | 0.04 | -     | 0.0003 | 0.0031 |
| 25    | 0.130 | 0.30 | 0.93 | 0.20 | 0.79 | 0.51 | 0.40 | 0.04 | -     | 0.0014 | 0.0037 |
| 26    | 0.130 | 0.29 | 0.91 | 0.19 | 0.77 | 0.51 | 0.38 | 0.04 | -     | 0.0014 | 0.0071 |
| 27    | 0.134 | 0.30 | 1.24 | -    | -    | 0.21 | -    | 0.04 | -     | -      | 0.0028 |
| 28    | 0.067 | 0.29 | 1.29 | 0.20 | 0.59 | 0.21 | -    | 0.04 | -     | -      | 0.0029 |
| 29    | 0.125 | 0.30 | 0.90 | 0.19 | 1.51 | 0.50 | 0.40 | 0.04 | -     | 0.0012 | 0.0033 |

Other elements: 0.03~0.06Al, 0.001~0.007P, 0.001~0.003S, 0.001~0.003O

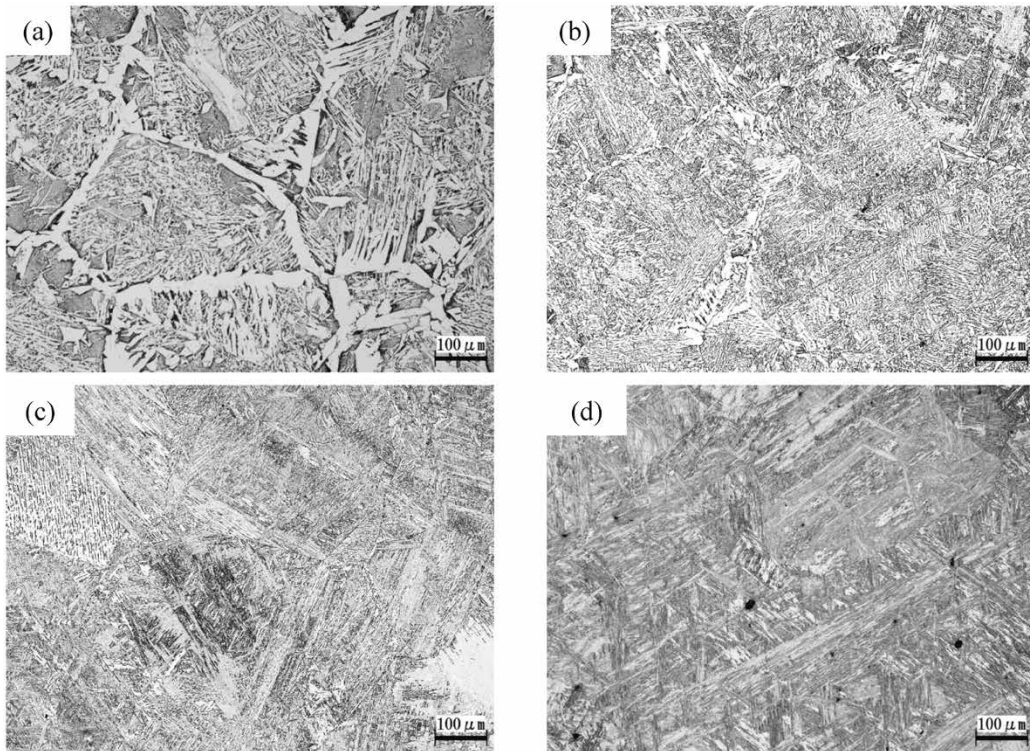


図 1 Steel 27 のマイクロ組織 冷却速度 (a) 1°C/s, (b) 3°C/s, (c) 10°C/s, (d) 30°C/s  
Fig.1 Optical micrographs of steel 27 cooled at cooling rate (a) 1°C/s, (b) 3°C/s, (c) 10°C/s and (d) 30°C/s

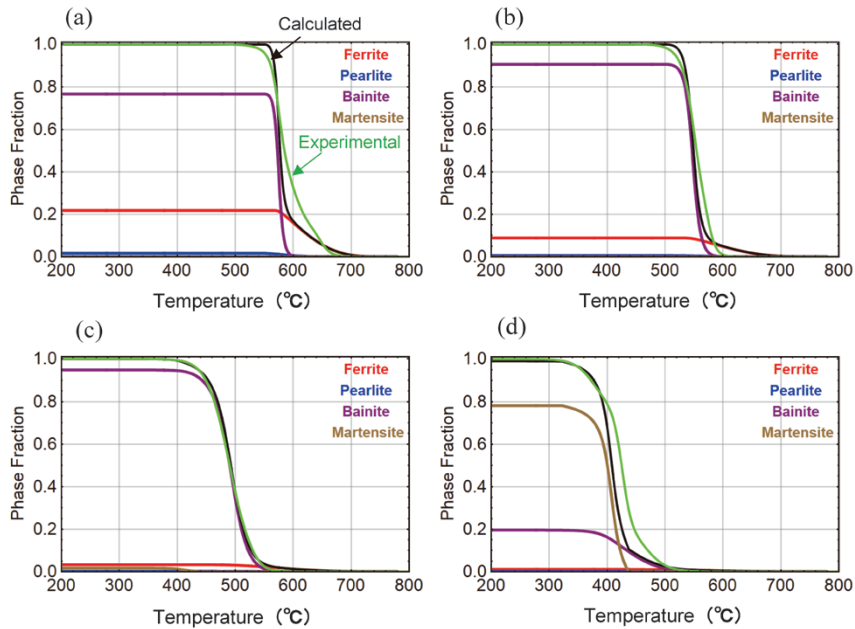


図2 Steel 27の相変態挙動のモデル計算値と実験値の比較 冷却速度 (a) 1°C/s, (b) 3°C/s, (c) 10°C/s, (d) 30°C/s  
 Fig.2 Comparison between calculated and experimental transformation behavior of steel 27 cooled at cooling rate (a) 1°C/s, (b) 3°C/s, (c) 10°C/s and (d) 30°C/s

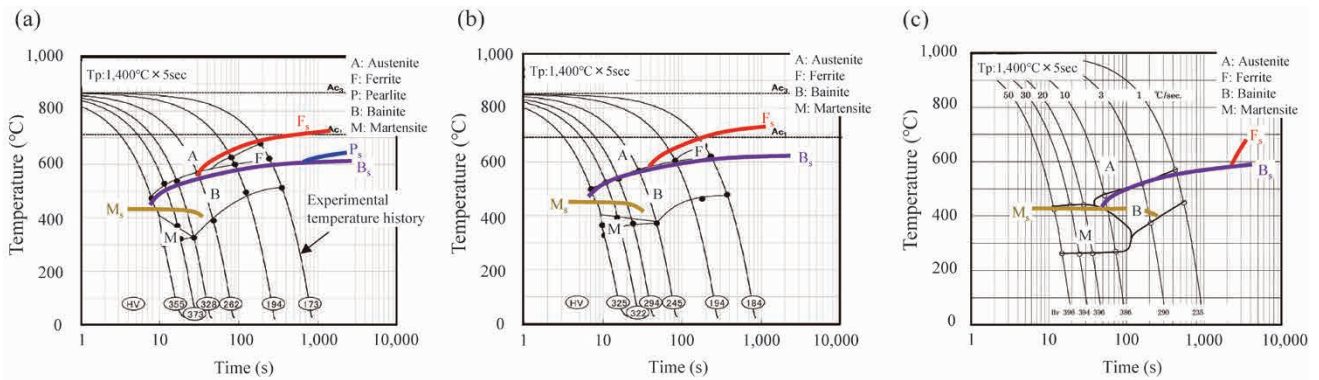


図3 CCT曲線図 (a) steel 27 : HT570 (0.13C-0.3Si-1.2Mn-0.2Cr-0.04V), (b) steel 28 : HT570 (0.07C-0.3Si-1.3Mn-0.2Cu-0.6Ni-0.2Cr-0.04V), (c) steel 25 : HT780 (0.13C-0.3Si-0.9Mn-0.2Cu-0.8Ni-0.5Cr-0.4Mo-0.04V-0.0014B)  
 Fig.3 CCT curves of (a) steel 27: HT570 (0.13C-0.3Si-1.2Mn-0.2Cr-0.04V), (b) steel 28: HT570 (0.07C-0.3Si-1.3Mn-0.2Cu-0.6Ni-0.2Cr-0.04V) and (c) steel 25: HT780 (0.13C-0.3Si-0.9Mn-0.2Cu-0.8Ni-0.5Cr-0.4Mo-0.04V-0.0014B)

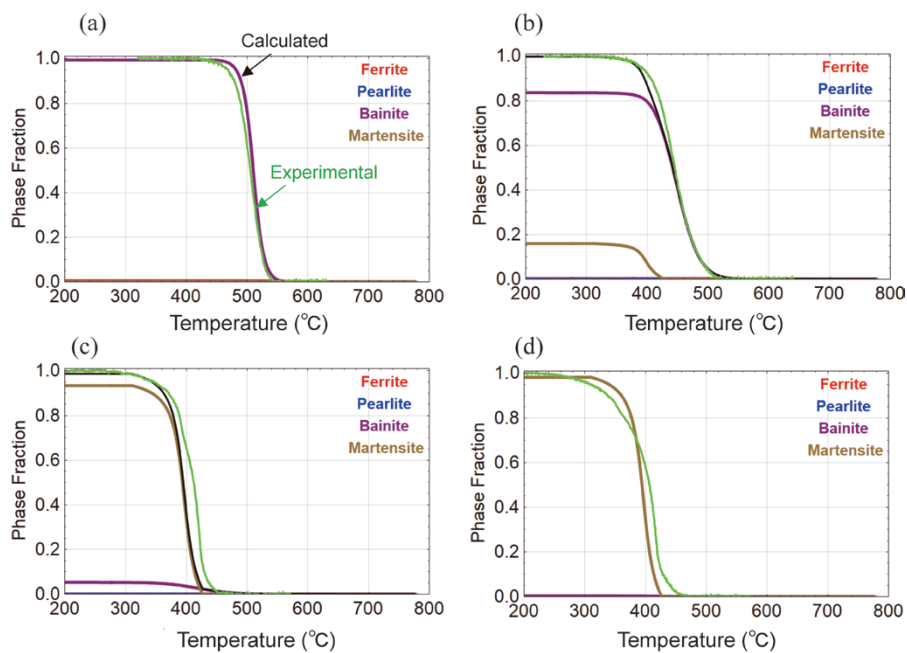


図4 Steel 29の相変態挙動のモデル計算値と実験値の比較 冷却速度 (a) 1°C/s, (b) 3°C/s, (c) 10°C/s, (d) 30°C/s  
 Fig.4 Comparison between calculated and experimental transformation behavior of steel 29 cooled at cooling rate (a) 1°C/s, (b) 3°C/s, (c) 10°C/s and (d) 30°C/s

に示す。steel 29は冷却速度が小さいときにフェライト変態が生じず、ベイナイトとなる鋼板である。冷却速度の違いによらず変態開始温度や途中の変態挙動も計算と実測でよい一致を示した。

#### 4. 相変態モデルの計算結果を用いたシャルピー吸収エネルギーの予測

構築したモデルを用いてHAZの相変態挙動を予測して得られたマイクロ組織の特徴量からシャルピー吸収エネルギーまでを一貫して計算し、その有効性を検証した。材料の破壊抵抗である局所破壊応力 ( $\sigma_f$ ) は、Griffith理論をベースにベイナイト組織の特徴を反映した式(6)または式(7)で与えられる<sup>4)</sup>。

$$\sigma_f = \frac{4E\gamma_{eff}}{\left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\right)(1-\nu^2)(\sigma_Y - \sigma_0)a} \quad (t < C_c) \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{4E\gamma_{eff}}{\pi(1-\nu^2)t} - \frac{a^2(\sigma_Y - \sigma_0)^2}{8\pi^2 t^2} - \frac{a(\sigma_Y - \sigma_0)}{2\sqrt{2}\pi t}} \quad (t \geq C_c) \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここに、 $C_c$ は式(8)のように表される。

$$C_c = \frac{\left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\right)(1-\nu^2)a^2(\sigma_Y - \sigma_0)^2}{8\pi E\gamma_{eff}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここに、 $E$ : ヤング率 (Pa)

$\gamma_{eff}$ : 有効表面エネルギー (J/m<sup>2</sup>)

$\nu$ : ポアソン比

$\sigma_Y$ : 降伏強度 (Pa)

$\sigma_0$ : 摩擦応力 (Pa)

$a$ : ベイナイトラス幅または粒界フェライト厚さ (m)

$t$ : MA厚さ (m)

である。式(6)または式(7)は、転位のピルアップがラス幅あるいは粒界フェライト厚さに応じて生じ、

MAの割れ発生やMAと母相の界面の剥離によりマイクロクラックが生じることを前提としたモデルである<sup>4)</sup>。この局所破壊応力は $a$ や $t$ の寸法分布に応じたばらつきがあり、その確率分布と有限要素解析で求めたノッチ直下の応力分布を組み合わせて最弱リンク論で破壊発生を判定する。これにより、試験片が破壊発生までに蓄えたエネルギーをシャルピー吸収エネルギーとして決定することができる。これを各試験温度で計算することにより、破壊確率に関連付けたシャルピー吸収エネルギーの遷移曲線が導出できる。

式(6)または式(7)を用いて局所破壊応力を求めるためには、MA厚さやラス幅の分布が必要になる。ラス幅は、ベイナイト変態温度との関係を予め実験的に求めておき、連続冷却中のモデル計算で予測した変態温度から計算した<sup>14)</sup>。また、MA厚さの分布は、ラス幅の計算結果と連続冷却中の変態過程での未変態 $\gamma$ 分率を基に計算した。降伏強度は、各相の化学成分・変態温度の関数としてUmamotoらの式<sup>15)</sup>を修正して計算した。有効表面エネルギー $\gamma_{eff}$ の値は実験結果と対応するように設定し、本検討範囲では鋼種によらず一定とした。試験温度が高くなるにつれて、シャルピー吸収エネルギーは大きくなるが、計算上脆性破壊が生じない場合には延性破壊が生じると考え、その吸収エネルギーを200 Jとして遷移曲線を作成した。

steel 27の再現熱サイクル試験材(1,400℃で5 s保持、800~500℃で冷却速度1~30℃/s)のシャルピー試験結果と、この条件に対して相変態からシャルピー吸収エネルギーまで一貫して予測した計算結果を図5に示す。図5中の数字は破壊確率であり、破壊確率5%、50%、95%の遷移曲線をプロットしている。遷移温度以下の温度域において、予測した遷移曲線は実験結果とよく一致した。このsteel 27は冷却速度が大きくなると第二相が疑

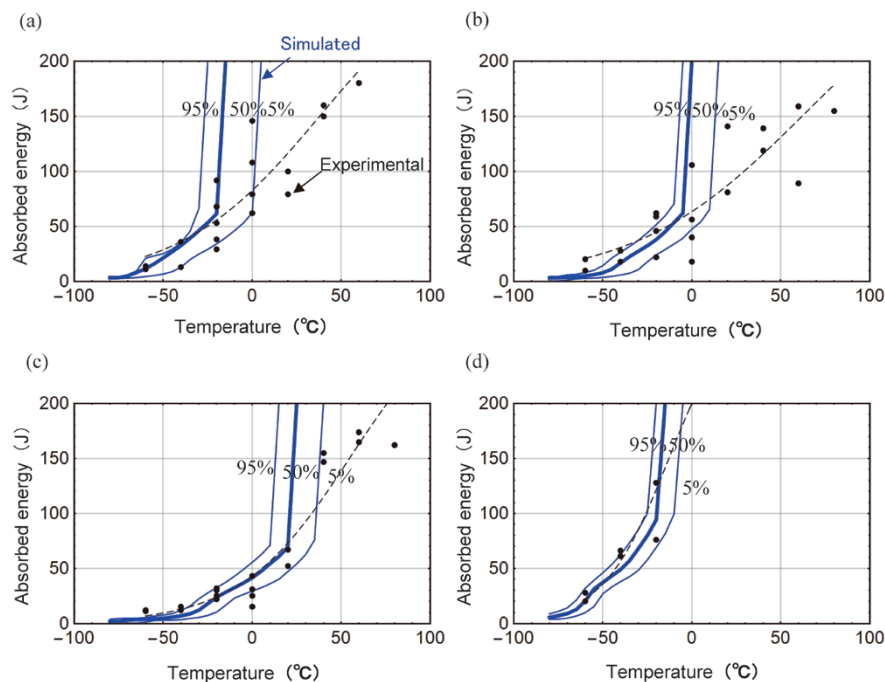


図5 Steel 27のシャルピー遷移曲線の計算値と実験値 (a) 1℃/s, (b) 3℃/s, (c) 10℃/s, (d) 30℃/s

Fig.5 Simulated and experimental Charpy absorbed energy transition curves for simulated HAZ for steel 27 (a) 1℃/s, (b) 3℃/s, (c) 10℃/s and (d) 30℃/s

似パーライト主体からじん性に有害なMA主体となるため、冷却速度が1℃/sから10℃/sまで大きくなると遷移曲線は高温側に移行する。いっぽう、冷却速度が30℃/sではマルテンサイトと下部ベイナイト組織が形成され、遷移曲線は低温側に移行する。この予測では各冷却速度に応じたHAZ組織の特徴を反映できており、遷移曲線の挙動をモデル計算で再現できていることがわかる。

シャルピー吸収エネルギーが50 Jとなる温度における実験結果と計算結果（破壊確率50%）の比較を図6に示す。図6中の数字は800℃から500℃の冷却速度であり、最高加熱条件はいずれも1,400℃で5 s保持である。合金成分の添加量が異なる低炭素鋼において、冷却速度が1℃/sから50℃/sまで変化しても実験結果は概ね±20℃の予測範囲に収まっており、高精度であることが確認された。

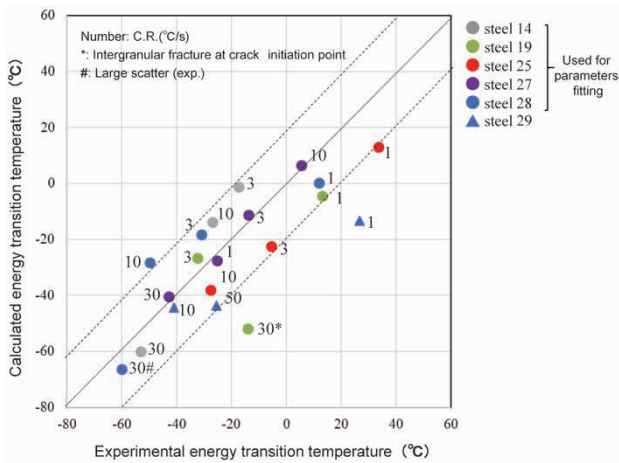


図6 50 J 遷移温度の計算値と実験値の比較

Fig. 6 Comparison between calculated and experimental transition temperatures of 50 J

むすび=低炭素厚鋼板に対してHAZ組織の相変態予測モデルを構築し、化学成分の異なる鋼板に対して様々な冷却速度におけるHAZの相変態挙動を再現した。また、HAZのマイクロ組織の特徴量から脆性破壊温度域でのシャルピー吸収エネルギーを精度よく予測できた。この相変態モデルを利用することにより、成分や熱履歴の情報からHAZの組織とじん性を一貫して予測できる。

現在、多層溶接にも対応できるじん性予測モデルの開発を行っており、本報告の結果を活用して、幅広い成分、溶接プロセスに対応したHAZじん性予測技術を構築していく。

本研究は、内閣府総合科学技術・イノベーション会議の戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）「統合型材料開発システムによるマテリアル革命」（管理人：JST）によって実施した成果である。

#### 参考文献

- 1) 小関敏彦. 溶接学会誌. 2017, Vol.86, No.1, p.12-15.
- 2) 大野恭秀ほか. 鉄と鋼. 1972, Vol.58, No.2, p.306-316.
- 3) 平井征夫. 溶接学会誌. 1981, Vol.50, No.1, p.37-46.
- 4) M. Kunigita et al. Engineering Fracture Mechanics, 2020, Vol.230, Article106965.
- 5) F. M. Beremin. Metallurgical and Materials Transactions A.1983, Vol.14A, p.2277-2287.
- 6) C. Zener. Trans. AIME. 1946, Vol.167p.550-595.
- 7) M. Hillert. Jernkont. Ann. 1957, Vol.141, p.757-789.
- 8) M. V. Li et al. Metallurgical and Materials Transactions B. 1998, Vol.29B, p.661-672.
- 9) K. W. Andrews. J. Iron Steel Inst. 1965, Vol.203, p.721-727.
- 10) R. A. Grange. Metal Prog. 1961, Vol.79, p.73-75.
- 11) 井川 博ほか. 溶接学会誌. 1977, Vol.46, No.8, p.508-514.
- 12) M. Kunigita et al. Engineering Fracture Mechanics. 2020, Vol.230, Article106966.
- 13) 後藤聡太ほか. SIP「革新的構造材料」マテリアルズインテグレーションシンポジウム2016講演概要. 2016, p.24.
- 14) 井元雅弘ほか. CAMP-ISIJ. 2019, Vol.32, p.353.
- 15) M. Umemoto et al. Mat. Sci. and Technology. 2001, Vol.17, Issue5, p.505-511.

(技術資料)

# 計測インフォマティクスの紹介

世木 隆<sup>\*1</sup> (博士(理学))

## Introduction to Measurement Informatics

Dr. Takashi SEGI

### 要旨

材料開発に必要な多くの物理・化学分析技術と機械学習を併用する計測インフォマティクスは、従来にない解析速度や付加価値創出が期待されている。本稿では、放射光実験にベイズ最適化を組み合わせることで測定時間を短縮化した事例のほか、深層学習により画像解析の省力化を実現した事例、データの品質を向上させた超解像についてそれぞれ例示した。さらに、誰でもAI技術を利用できるインフラストラクチャーの社内整備について紹介した。計測インフォマティクスは、ドメイン知識（ここでは分析分野の専門知識）、データサイエンス、および情報工学の学際技術であり、これら三つの技術分野を組み合わせた取り組みの重要性を示した。

### Abstract

Measurement informatics, which combines many physical and chemical analysis techniques required for material development with machine learning, is expected to realize unprecedented analysis speed and creation of added values. This paper exemplifies a case where the measurement time has been shortened by combining a synchrotron radiation experiment with Bayesian optimization, a case where labor saving in image analysis has been realized by deep learning, and a case where data quality has been improved by super-resolution imaging. Also introduced is an in-house preparation of infrastructure allowing everyone to use AI technology. Measurement informatics is an interdisciplinary technology involving domain knowledge (here, expertise in the field of analysis), data science, and information engineering. The importance of efforts that combine these three technical fields has been demonstrated.

### 検索用キーワード

計測インフォマティクス, 機械学習, ベイズ最適化, セグメンテーション, 深層学習, 超解像, AI, SEM

ま え が き = 現在、試作、理論、および計算によって支えられていた材料開発にデータサイエンスを組み合わせる材料インフォマティクスが注目されている。いっぽうで、素材が持つ特性や構造などの情報を高効率で取得・解析する計測インフォマティクスの熟成によって材料データのビッグデータ化が求められている。ここでは、主に計測実験、計測データ解析、品質向上の局面へ機械学習を応用した結果についてそれぞれを例示し、最後に機械学習利用を支えるプラットフォームについて紹介する。

### 1. 計測実験に対する機械学習の応用

本章では、実験時間の短縮のために、放射光実験のビームラインへ機械学習を適用した事例について紹介する。

国立研究開発法人理化学研究所が運営する大型放射光施設 (SPring-8) は世界最高クラスの輝度・エネルギー・指向性を持つ X 線放射光を生み出す照射施設として知られている。国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 (QST) は上記施設内に専用のビームライン BL11XU を所有している。BL11XU では、核共鳴散乱、X 線吸収端微細構造、X 線非弾性散乱などの静的な実験を行うことができる。また、分子線エビタキシー蒸着装置と表面 X

線回折計を併用することにより、結晶成長のその場実験などの動的な実験が可能である。この X 線回折計は、X 線を  $\mu\text{m}$  オーダへ集光して局所的な回折パターンが得られる特徴を持っている。このため、例えば数  $10 \mu\text{m}$  四方の薄膜試料における空間的な配向変化などの情報が得られる。

本実験に供する試料は Si(001) 基板上に成膜された Si-Ge 薄膜であり、組成と配向が分布している特徴を持つ。このような材料の計測実験を行う場合、特定のピーク強度が最も高い場所をあらかじめ探索する予備的な測定を行うことが多い。例えば、特定のピーク強度  $z$  を探索する場合、グリッドスキャンにより  $1 \mu\text{m}$  径の X 線を  $5 \mu\text{m}$  おきに  $150 \mu\text{m}$  四方の試料の  $xy$  空間へ走査すると、 $31 \times 31 = 961$  回の計測を行う必要があり、多くの時間を要する。

そこでこの計測時間を短縮化するために、ベイズ最適化を用いて X 線回折計を制御する取り組みを行った。ベイズ最適化はブラックボックス関数に対する大域的最適化計算として知られており、多くの最適化問題への応用が広がっている<sup>1)</sup>。

この実験ではサンプルの座標  $(x, y)$  に対するビーム強度  $z$  を与える関数  $f(x, y)$  が上述したブラックボックス関数に対応すると考える。この関数をガウス過程

\*1 (株)コベルコ科研 技術本部 計算科学センター

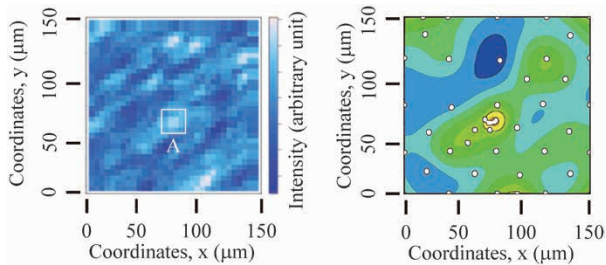


図1 Si-Ge 薄膜のXRDパターンから得られた特徴マップ (左) 実験, (右) 予測  
**Fig.1** Experimental (left) and predicted (right) feature map of X-ray diffraction pattern obtained from Si-Ge film

$G(x, y)$  で近似すると未測定点の期待値と分散が評価できる。この時、未測定点の分散を小さくするように後述の戦略に従ってデータを逐次的に追加すると  $f(x, y)$  を近似する  $G(x, y)$  が得られる。

実際の適用事例を図1に示した<sup>2)</sup>。図1(左)のコンターは実測で得られた結晶配向を反映する特徴マップを示した。この強度は、ダイヤモンド構造(022)回折ピークの逆格子空間の情報を非負値密度行列因子<sup>3)</sup>により4つの基底ベクトルへ分解した結果として得られる係数を反映したものである。グリッドスキャンでこのデータを得るためには約3時間の計測時間(計測ポイント961点)を要した。

いっぽう、バイズ最適化を用いて左図のポイントAを探索する場合、まずランダムな位置で10点程度を測定する。つづいて、その結果に基づいて初期の獲得関数を見積り、期待改善(Expected Improvement)戦略に基づいて測定点を逐次的に追加して獲得関数を更新する。これによって近似された特徴マップを図1(右)に示した。図中の白点は実際に測定した箇所を示しており、結果として48点のみの測定によってポイントAの場所を探索することができた。すなわち、グリッドスキャンを使った場合より測定時間を1/20に短縮化できる結果が得られた。

## 2. 計測データ解析に対する機械学習の応用

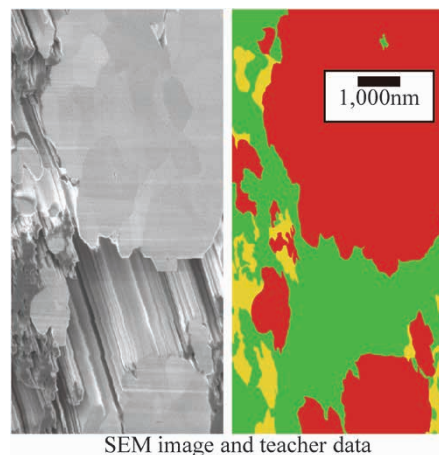
計測データ解析に機械学習を適用するメリットとして、従来専門家が行っていた作業の多くを自動化できる点が挙げられる。例えば、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)を用いると材料が持つ化合物や結晶粒の大きさ、形、数などの情報が取得できる。画像データ解析においては、従来、組織や素材に対する二次電子像や反射電子像に対する知識と経験を持った専門家が対応していた。自動化した画像データ解析においては、市販のレタッチソフトなどを使って化合物相ごとに分類した後、画像解析ソフトを用いて数値化する手続きを行う。

こうした一連の手続きにおいては、結晶が複雑で観察範囲が数視野にまたがる場合などは解析者への負担が大きくなるという問題があった。しかしながら、今のところ、これらの問題解決にはピクセルごとにオブジェクトを分類するPyramid Scene Parsing Network<sup>4)</sup>やU-net<sup>5)</sup>などの良いセグメンテーション手法が貢献することが知

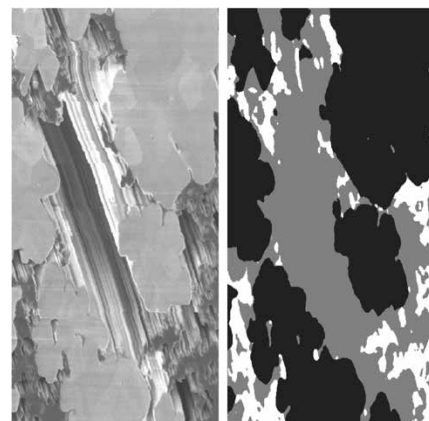
られている。ここではSEGNET<sup>6)</sup>を基にカスタマイズした自動分類例を図2に示した。この図は機能性材料についてGaイオンを使った集束イオンビーム(Focused Ion Beam:FIB)加工機を用いて得た断面SEM像である。この視野には酸化物和炭素材料が含まれ、その間には空隙が存在する。これらを画像解析の専門家によってそれぞれ赤、黄、緑で着色した結果を図2右に示した。

この画像解析を対象とした機械学習においては、元データである観察結果(図2左)と着色によりラベル付けされた教師データ(図2右)のペアから構成される数多くの教師データを使って双方の相関を取得(学習)させる。その学習成果を未学習の断面SEM像に適用することによって自動的に画像が分類できる。その結果の一例を図3に示す。氧化物(黒)、炭素材料(白)、空隙(灰色)が高精度で分けられた(図3右)。この画像分類に要する計算時間は、市販のグラフィック処理ユニット(Graphics Processing Unit:GPU)を搭載した計算機であれば数秒で完了する。このため、画像データ解析に必要な時間は大幅に削減できる。

ここでは機能性材料への事例を示したが、金属などの構造材料でもこの種の画像データ解析ニーズは大きく、また、SEM以外にも光学顕微鏡などでも利用可能である。ただし、必要になる教師データの数は試料の多様性などに依存するため、サンプルに対応して必要十分なデ



SEM image and teacher data  
**図2** セグメンテーション用のSEM画像(左)と教師データ(右)  
**Fig.2** SEM image (left) and teaching data (right) for segmentation task



SEM画像(左)と深層学習を用いた分類結果(右)  
**Fig.3** SEM image (left) and predicted data (right) by using deep-learning



ータ数を用意する必要がある。ロバスト性を担保するためには観察倍率・加速電圧などの測定条件だけでなく、エッチングや電子染色などの前処理条件なども含め、実験計画法などを用いながら決定していくことになる。

### 3. 機械学習を用いた品質の向上

本章では機械学習技術を用いたデータ品質向上について、Slice & Viewによる3次元立体構造構築の事例を紹介する。Slice & Viewでは、FIB-SEM複合装置を用いることによってサンプル内部の所望する断面を連続的に観察した材料組織が撮影できる。

FIB-SEM複合装置を用いた観察では、FIB加工機を用いてサンプル断面を構築した後、その新生面をSEMで観察する。これを100回繰り返すことによって図4に示したような立体構造を構築することができる。素材によって条件が異なるが、 $xy$ 面内の $10 \times 10 \mu\text{m}$ の観察断面に対し、 $z$ 軸方向に100 nm程度の加工ピッチで行うことが多い。

ここで、SEM像の空間分解能は一般に10 nm以下とされているなかで、加工ピッチを100 nmとしている。このため、結果として得られる立体構造の解像度も100 nmに制約を受けることが懸念される。こうした懸念を解消するためには、10 nmピッチで加工すれば良い

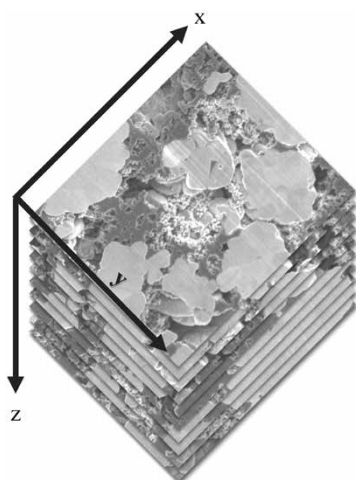


図4 FIB-SEM観察の概念図  
Fig.4 Schematic drawing for FIB-SEM observation

ということになる。しかしながらその場合、数十時間もの観察時間が必要になることから現実的ではない。そこでここでは、実験を行うことなく10 nm相当の解像度を持った立体構造を推定する方法を採った。

上述したとおり、 $xy$ 面内には10 nm相当の空間分解能を持った像が存在する。したがって、アプローチとしては、この情報を利用して深さ方向( $z$ 軸方向)の組織構造を高解像化することとした。このようにして得られた高解像は超解像(Super Resolution: SR)と呼ぶ。超解像技術としてはSuper Resolution-Generative Adversarial Network<sup>7)</sup>などの手法がよく知られているが、ここではSuper Resolution Residual Attention Module (SRRAM)を採用した<sup>8)</sup>。この手法では、入力情報から2次元コンボリューション層を経て深層特徴量を抽出し、画像の解像度を2倍に高める。この工程を4回繰り返すことによって最大16倍の超解像データを作成する。

超解像計算の結果を図5に示した。超解像計算の対象は第2章で評価した試料と同一試料である。一番右の像(図5(e))は従来解像度で得られた断面画像であり、このデータを入力として深さ方向( $z$ 軸方向)の画像の解像度を向上させた。SRRAM(図5(b))、Lanczos法(図5(c))、および画像補完技術である最近傍補間(図5(d))を使って同様の処理を行った結果を正解画像であるGround truth(図5(a))と共に示した。このGround truthは比較のために行われた10 nm相当の高解像度実験による実測結果である。SRRAMで得られた超解像計算結果を見ると従来の補完技術では得られなかった微細な構造が再現されていることがわかる。

さて、この超解像計算と2章で示したセグメンテーション技術とを組み合わせることにより、立体構造解析を行うことが可能になる。ここでは、この立体構造解析には市販ソフトを用いた。従来解像度で行った場合と比較した解析結果を表1および表2に示した。表1は酸化物、炭素材料、および空隙の体積を示し、表2は酸化物と炭素材料、酸化物と空隙、そして炭素材料と空隙が隣接する接触面積を示している。

体積値は従来解像度と超解像との差は小さい。他方、とくに炭素材料と空隙が構成する接触面積は大きく異なる

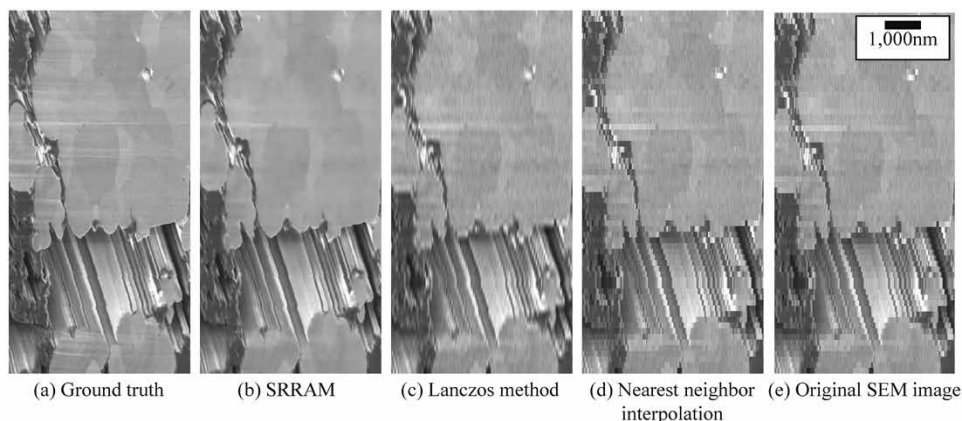


図5 従来解像度と超解像の比較 ((a) 高解像度実験 (解像度10 nm相当), (b) SRRAMによる超解像, (c) Lanczos補間, (d) 最近傍補間, (e) 従来解像度 (解像度100 nm相当))  
Fig.5 Comparison of (a) experimental high-resolution SEM image (resolution 10 nm equivalent); Ground truth, (b) SRRAM, (c) Lanczos method, (d) Nearest neighbor interpolations, and (e) original observation (resolution 100 nm equivalent)

表1 3次元立体解析 (体積)  
Table 1 3-dimensional structure analysis (volume)  
( $\mu\text{m}^3$ )

| Object | Conventional | SR    |
|--------|--------------|-------|
| Oxides | 145.3        | 150.5 |
| Carbon | 24.7         | 26.4  |
| Void   | 113.9        | 106.8 |

表2 3次元立体解析 (接触面積)  
Table 2 3-dimensional structure analysis (contact surface area)  
( $\mu\text{m}^2$ )

| Object1 | Object2 | Conventional | SR    |
|---------|---------|--------------|-------|
| Oxides  | Carbon  | 55.1         | 68.9  |
| Oxides  | Void    | 252.2        | 329.5 |
| Carbon  | Void    | 332.4        | 556.2 |

る結果が得られた。これは、従来粗視化されて見えなかった炭素材料などの細かな構造が反映された結果と推定される。

今回の手法は、100 nm 条件に必要な実験時間しか使っていないにもかかわらずデータの品質が向上したことを示した。このような技術は、例えば100 nm よりも細かな構造情報を扱う触媒やリチウムイオン二次電池などへの応用が期待される。

#### 4. 機械学習のプラットフォーム

実験や解析に機械学習技術を援用することによって省力化や品質向上が可能になる。(株)コベルコ科研では、社員は誰でもこのような機械学習サービスを利用できる環境を計算科学センターに構築した。この機械学習サービス計算機は、アクセスポイント部、実際に機械学習の演算を行う AI 部、および利用履歴やアクセスログを保持するデータベース部の3種のサーバ群を有機的に運用した自社製システムである。計算科学センターではこれを“AIサーバ”と呼称している。利用者は解析対象となる電子データ(画像またはcsv形式ファイル)を本サーバへアップロードし、必要な解析内容を選択することによって短時間で結果が得られる。

本サービスにおいては、実行型ファイルを社内に配布するのではなくサーバ形態を採用した。これは、AIの汎化(はんか)性能を維持するためには定期的に追加学習を行うことが有効であり、そのためには利用の度に自然とデータが集まる本形態が適するためである。

ユーザはWebブラウザを使って必要な時にAIサーバにアクセスでき、e-mailとファイル共有サービスを用いて計算結果を受け取ることができる。本サービスはWindows標準のブラウザとメーラがあれば利用できる。

いっぽう、機械学習技術を用いて開発した新しい解析プログラムは、pickleあるいはh5pyでシリアルライズ(直列化)された学習済みモデルとプリ・ポスト処理を記述したPythonスクリプトを準備するだけで良い。計算科学センターにおけるコードレビューを受けた後に、新たなAIサービスとしてリリースできる(2020年現在)。AI技術の活用にはインフラ整備が重要であり、このよ

うな取り組みを通じ計測インフォマティクス技術が定着化していくと考えている。

むすび=機械学習を応用することにより、実験時間や解析時間の短縮化だけでなく、データの品質を向上させることができることも示した。学際領域の色合いが強いインフォマティクスを実用化するためには、材料や分析分野の専門知識(ドメイン知識)やデータサイエンスだけでなく、さらに情報工学分野を加えた三つの技術領域を全て組み合わせることが大切になる。これらの活動を通じ、神戸製鋼グループの社会貢献へ寄与したい。

1章で述べた放射光実験は、高輝度光科学研究センター課題(No. 2016A3553, 2017A3553, 2018A3553, 2018A3585, 2018B3587, 2019A3587, 2019B3586, 2020A3586)によりSPring-8 BL11XUで実施した。また、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題(課題番号:A-18-QS-0005)のQST微細構造解析プラットフォームおよび理化学研究所革新知能統合研究センターの支援を受けて実施した。さらに、理化学研究所革新知能統合研究センターの沓掛健太郎先生をはじめ、名古屋大学大学院医学系研究科の松井孝太先生、量子科学技術研究開発機構量子ビーム科学部門の佐々木拓生先生、豊田工業大学神岡武文先生のご協力を得て実施した。ここに感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) B. Shahriari et al. "Taking the Human Out of the Loop: A Review of Bayesian Optimization". Proceedings of the IEEE. 2016, Vol.104, p.148-175.
- 2) 沓掛健太郎ほか。“放射光X線回折パターンの特徴抽出と空間マッピング(II)”. 第80回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集. 2019, p.18-036.
- 3) A. Cichocki et al. "Fast Local Algorithms for Large Scale Nonnegative Matrix and Tensor Factorizations". IEICE Transactions on Fundamentals of Electronics, Communications and Computer Sciences. 2009, Vol.E92-A, p.708-721.
- 4) H. Zhao et al. Pyramid Scene Parsing Network. arXiv.org e-Print archive, 2016, 1612.01105. <https://arxiv.org/abs/1612.01105v2>, (参照 2020-12-14).
- 5) O. Ronneberger et al. U-Net: Convolutional Networks for Biomedical Image Segmentation. arXiv.org e-Print archive, 2015, 1505.04597. <https://arxiv.org/abs/1505.04597>, (参照 2020-12-14).
- 6) V. Badrinarayanan et al. SegNet: A Deep Convolutional Encoder-Decoder Architecture for Image Segmentation. arXiv.org e-Print archive, 2015, 1511.00561. <https://arxiv.org/abs/1511.00561>, (参照 2020-12-14).
- 7) C. Ledig et al. Photo-Realistic Single Image Super-Resolution Using a Generative Adversarial Network. arXiv.org e-Print archive, 2016, 1609.04802. <https://arxiv.org/abs/1609.04802>, (参照 2020-12-14).
- 8) J-H. Kim et al. RAM: Residual Attention Module for Single Image Super-Resolution. arXiv.org e-Print archive, 2018, 1811.12043. <https://arxiv.org/abs/1811.12043v1>, (参照 2020-12-14).

(技術資料)

# 人工ニューラルネットワークを用いたリチウムイオン電池電極の最適メソスケール構造探索

山中拓己\*<sup>1</sup>・高岸洋一\*<sup>1</sup> (博士(理学))・山上達也\*<sup>1</sup> (博士(工学))

## Optimal Design of Mesoscale Structure for Li-ion Battery Electrode Using Artificial Neural Networks

Takumi YAMANAKA・Dr. Yoichi TAKAGISHI・Dr. Tatsuya YAMAUE

### 要旨

機械学習と数値解析手法を組み合わせ、リチウムイオン電池電極のメソスケール構造を最適化するスキームを提案した。(i) 構造のみの最適化を目指す場合、(ii) 構造や材料選択、セル設計などの最適化をめざす場合の二通りの最適化用途を想定し、それぞれに適した物理モデルを提案スキームに適用した。数百～数千種類のメソスケール構造を生成し、それぞれの物理モデルにて内部抵抗を評価し、データセットを構築した。これを人工ニューラルネットワーク(ANN)に学習(回帰)させた。(i)(ii)いずれの場合においても構造パラメータの中では空げき率の感度が最も高かった。また、空げき率を最適化した構造は典型的な構造に比べて、内部抵抗が小さいことが分かった。提案スキームを適用することにより、2通りの最適化問題に対して有用な結果が得られることを確認した。

### Abstract

A scheme has been proposed for optimizing the mesoscale structure of lithium-ion battery electrodes using machine learning approaches and numerical simulations. Two types of optimization applications have been assumed: (i) optimization of the structure only, and (ii) optimization including the structure, material selection, and cell design. Appropriate physical models for each have been applied to the proposed scheme. Hundreds to thousands of mesoscale structures have been generated and their internal resistances have been evaluated using the respective physical models to build a data set. This has been injected into (and regressed by) an artificial neural network (ANN) to build a model that instantly forecasts the internal resistance for a given input. In the cases of both (i) and (ii), the porosity has been found to be the most sensitive among the structural parameters, and the porosity-optimized structure shows lower internal resistance than the typical structure. It has been confirmed that the proposed scheme is applicable to two types of optimization problems, with useful results.

### 検索用キーワード

リチウムイオン電池, メソスケール構造, 最適化, ハイスループットモデル, 3次元モデル, 機械学習, 人工ニューラルネットワーク

まえがき＝リチウムイオン電池には、(i) 高エネルギー密度、(ii) 高出力密度、(iii) 長寿命、(iv) 高い安全性に対する要求を満たす必要がある。このためには、電極や電解質の新材料の開発に加えて、多孔質である電極のメソスケール構造(数 $\mu\text{m}$ ～数百 $\mu\text{m}$ オーダー)を設計することが重要である<sup>1), 2)</sup>。この設計において数値シミュレーションによる検討を行うことは、電池の内部現象を理解しつつ電池電極構造の最適化を進める上で非常に有効である。

電池性能や耐久性、安全性を予測するために、これまでは1次元の電気化学モデルが広く利用されてきた。これらのモデルにおいて計算負荷は低いものの、一般に電極は均質な構造として近似される。この際、メソスケールにおける電極の3次元的多孔質構造や分布は反映されない。いっぽう、3D-SEM トモグラフィデータ<sup>3), 4)</sup>や人工構造<sup>5), 6)</sup>を用いた電気化学モデルに基づく3次元拡張シミュレーションモデル(以下、3次元モデルという)が最近開発されている。3次元モデルでは、多孔質電極のメソスケール構造を考慮して、電気化学反応やLi濃度の3次元分布を推定する。これにより、より正確

な電池性能予測が期待できる。

また、機械学習手法の一つである人工ニューラルネットワーク(Artificial Neural Network以下、ANNという)と電気化学モデルを組み合わせたパラメータの感度解析が報告されている<sup>7), 8)</sup>。これらの報告では、ANNが電池性能の回帰予測や特徴量の感度分析に有用なツールであることが示されている。しかし、計算負荷の面からほとんどは1次元モデルが採用されており、3次元モデルに適用された事例は少ない。

近年、当社では3次元モデルをベースとした新たなモデル「ハイスループットモデル」を開発し、ANNと組み合わせた設計最適化手法を提案している<sup>9)</sup>。これらのモデルの特徴を比較した(表1)。ハイスループットモデルは、一部の3次元的现象を考慮しないことによって計算効率を向上させている。しかしながら、このモデルは空げきなどの構造の影響を考慮しているため、電池の製造条件(プロセス条件)を検討するうえで有効である。

電極設計へのフィードバックを考える場合には、構造だけでなく材料特性を含めた最適化が必要である。このため、計算効率が低下しても3次元モデルの活用が望ま

\*1 (株)コベルコ科研 技術本部 計算科学センター

表1 従来の1Dモデル, ハイスループットモデル, 3Dモデルの特徴比較

Table 1 Comparative table for features of conventional 1D models, high-throughput models, and 3D models

| Item  | Convectional 1D model                                  | High-throughput model                                      | 3D model   |
|---|--|--|--|
| Structure of active material                                    | Sphere only<br>(Uniformity within electrode)           | No restriction   | No restriction   |
| Spatial distribution of Li concentration in active material     | 1D distribution<br>(Radial direction of sphere)        | 1D distribution<br>(Radial direction of equivalent sphere) | 3D distribution  |
| Spatial distribution of electrical potential in active material | 1D distribution<br>(Electrode thickness direction)     | Not taken into account                                     | 3D distribution  |
| Spatial distribution of electrical potential in electrolyte     | 1D distribution<br>(Electrode thickness direction)     | 3D distribution  | 3D distribution  |
| Spatial distribution of electrochemical reactions on interfaces | 1D distribution<br>(Electrode thickness direction)     | 3D distribution  | 3D distribution  |
| Computation costs   | A few seconds  | Dozens of minutes  | A few hours  |
| Suitable applications   | Focus on comprehensive phenomena of the entire battery | Focus only on 3D structure                                 | Focus on multiple factors such as 3D structure and material properties |

しい。

リチウムイオン電池電極のメソスケール構造を対象とし、(i) ハイスループットモデルによる構造のみの最適化、ならびに (ii) 3Dモデルによる材料特性も含めた最適化を検討した。本稿では、実際の電池を想定した最適化事例を紹介する。

## 1. ハイスループットモデルとANNの組み合わせによる最適構造探索<sup>9)</sup>

提案する最適化スキームを図1に示す。ステップ1では、まず数多くの電極構造を生成し、ハイスループットモデル等を用いて物理現象を再現する。つぎにこの結果から、入力パラメータ(説明変数)と最適化したいパラメータ(目的変数)との関係をデータセット化する。ステップ2では、データセットをANNに学習(回帰)させる。これにより、あらゆる説明変数の組み合わせに対して目的変数を返す回帰モデルが構築される。ステップ3では、回帰モデルと最適化アルゴリズムを組み合わせ、目的変数を最適化(最大化・最小化・ある値に近づける等)する説明変数の組み合わせを探索する。

従来の最適化手法では、何らかの物理モデルと最適化アルゴリズムを組み合わせることによって、直接的な目的変数の最適化が行われてきた。本最適化手法のメリットは二つある。一つは、データセット化や回帰モデル構築の工程において、説明変数と目的変数との相関や感度が得られ、設計の指針が得られることである。もう一つは、回帰モデルの計算コストが物理モデルに比べて極めて小さいことから、多数の回帰モデルでの学習により、最適解の信頼性向上が期待できることである。

### 1.1 電極のメソスケール構造生成

電極内の活物質は粉末体から作成されることから、活物質のメソスケール構造は球の凝集構造とした。ランダムパック法<sup>10)</sup>に基づき、数百個の球からなる合計2,100種類のメソスケール構造を生成した。これらの構造を図2に示す。50×50×50(μm<sup>3</sup>)の立方体の中に、半径が2.5~12.5(μm)の活物質(球)をランダムに生成した。ここでは、ランダムに生成された球同士のオーバーラップを許容しており、その領域幅は生成時の圧力により決

定している。

### 1.2 ハイスループット電気化学モデル

構築した球凝集の人工構造に対して、単純化した電気化学モデルを用いて内部抵抗を評価する。電解質の有効イオン電導度は3次元ポアソン方程式(1)に従う。

$$\nabla \cdot [\sigma_l \nabla \phi] = 0 \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $\sigma_l$ と $\phi_l$ はそれぞれバルク電解質のイオン伝導度と電解質電位である。上式を解き、算出された電解質の有効イオン電導度 $\sigma_{l,eff}$ から電解質のイオン抵抗(電解質抵抗) $R_l$ を推定する。

$$R_l = [\sigma_{l,eff}(1 - \theta_b)^{15}]^{-1} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $\theta_b$ は活物質の体積分率である。

活物質と電解質との間の反応抵抗 $R_{react}$ は、線形化されたButler-Volmer方程式(式(3))により式(4)で与えられる。

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) \right] \approx i_0 \frac{2\alpha F}{RT} \eta \dots\dots\dots (3)$$

$$R_{react} = \frac{\eta}{(I \cdot L)} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 $i_0$ は交換電流密度、 $i$ は活物質と電解質との間に生じる電流密度、 $\eta$ は過電圧、 $\alpha$ は電荷移動係数、 $F$ はファラデー定数、 $R$ はガス定数、 $T$ は温度を表す。 $I$ は系の断面に対する電流、 $L$ は電流方向の系の長さである。

活物質中のLi拡散 $c_s$ は拡散係数 $D_s$ を用いて定常の拡散方程式(式(5))に従う。

$$\nabla \cdot [-D_s \nabla c_s] = 0 \dots\dots\dots (5)$$

濃度分極 $\Delta c_s$ は式(6)に従う。

$$\Delta c_s = \frac{i_s r^2}{2D_s} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 $i_s$ は活物質表面のLi濃度フラックス、 $r$ は半径である。したがって、Li拡散抵抗 $R_{diff}$ は次式で与えられる。

$$R_{diff} = \frac{[\phi_{OCR}(c_0) - \phi_{OCR}(c_0 + \Delta c_s)]}{I \cdot L} \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 $c_0$ は活物質中の平均Li濃度である。開回路電

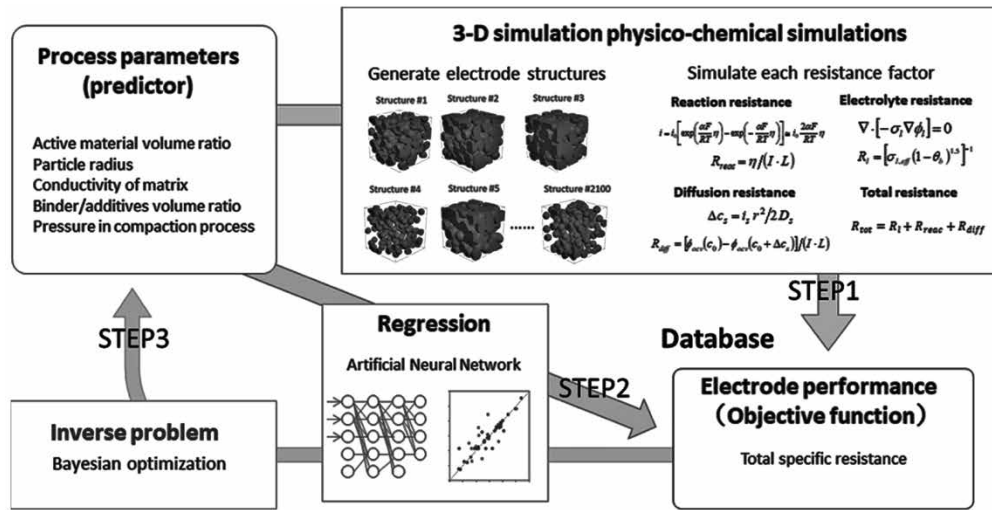


図1 電極メソスケール構造予測・最適化スキーム  
Fig.1 Prediction and optimization scheme for a Li-ion battery porous electrode

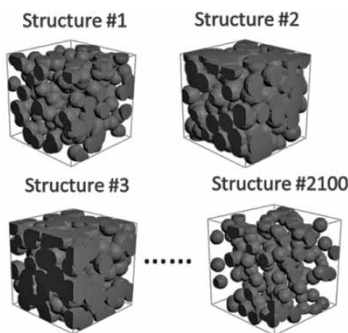


図2 生成された電極メソスケール構造 (50 × 50 × 50 μm<sup>3</sup>)  
Fig.2 Generated mesoporous structures of electrode (50 × 50 × 50 μm<sup>3</sup>)

圧  $\phi_{OCV}$  は次式で示す 6 次関数を用いて算出する。

$$\phi_{OCV}(c_0) = \sum_i p_i \left( \frac{c_0}{c_{max}} \right)^i \dots \dots \dots (8)$$

ここで、 $c_{max}$  は活物質の最大 Li 濃度、 $p_i$  は係数である (表 2)。これらの簡略化により、活物質の Li 濃度の 3 次元分布を無視する (等価的な球の分布を採用) ことになるものの、3 次元の複雑な構造を有する場合に計算負荷を軽減できる。

電極の全内部抵抗  $R_{tot}$  は、電解質抵抗  $R_l$ 、活物質と電解質間の反応抵抗  $R_{rec}$ 、Li 拡散抵抗  $R_{diff}$  の和で与えられる。

$$R_{tot} = R_l + R_{rec} + R_{diff} \dots \dots \dots (9)$$

NMC (リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物, Li (Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>) の代表的な電気化学パラメータ (式 (1)~(9) で用いる各係数) を各内部抵抗の評価に採用する。

### 1.3 データセット

前節の計算結果からデータセットを構築する。説明変数を①活物質体積分率, ②活物質粒径, ③バインダ・導電助剤の体積分率, ④電解質のイオン伝導度, ⑤圧力とした。また、目的変数を①反応抵抗, ②電解質イオン抵抗, ③拡散抵抗とした。目的変数と説明変数を含む学習・検証用のデータセットを表 3 に示す。学習セットのために全データセットのうち 70% のデータをランダ

表 2 開回路電圧関数の多項式係数

Table 2 Polynomial coefficients of open circuit voltage (OCV) function

| Coefficient | Value    |
|-------------|----------|
| $p_6$       | -43.8299 |
| $p_5$       | 109.273  |
| $p_4$       | -99.9523 |
| $p_3$       | 39.8270  |
| $p_2$       | -5.52739 |
| $p_1$       | -1.00539 |
| $p_0$       | 4.19987  |

ムに取って使用し、残りのデータを ANN モデルの検証に使用した。

### 1.4 ANN と感度分析

ネットワークの構成を決定するために、ニューロン数や隠れ層を含むハイパーパラメータが異なるさまざまな ANN を評価した。検証データに対する決定係数  $R^2$  を表 4 に示す。隠れ層が 2 層で構成された ANN の  $R^2$  値は、単層で構成された ANN の  $R^2$  よりも高くなっている。

ハイスループットモデルによって計算された全内部抵抗と、さまざまな ANN によって予測された全内部抵抗値に対する教師データと検証データの両方の散布図を図 3 に示す。ここで、図中の括弧内は、隠れ層のニューロン数を示している。例えば、(2, 2) の場合は第 1 隠れ層のニューロン数が 2 であり、第 2 隠れ層のニューロン数が 2 である。図 3 からわかるように、ニューロン数や隠れ層の数が多くなるほど予測精度が向上している。本稿では、試行した中で最も精度が高い ANN (10, 10) を採用した。

構築した ANN を用いて各説明変数の全内部抵抗に対する感度 (寄与度) を分析した。最も単純なアプローチとして、ここでは ANN の第一層目の隠れ層上のニューロンの重み係数を評価する<sup>11)</sup>。各説明変数に対する第 1 層のニューロンの重み係数の大きさ  $|w|$  (総和) を図 4 に示す。図中の“AP”は活物質を表しており、“Kmatrix”は電解液中の Li イオン伝導度を表している。この図か

表3 説明変数と目的変数を含む学習・検証用データセット  
Table 3 Dataset for learning and testing, including predictors and descriptors

| #    | Descriptors         |                    |                  |                    |                    | Predictors                               |   |   |
|------|---------------------|--------------------|------------------|--------------------|--------------------|--|---|---|
|      | Active material     |                    | Binder/additives | Electrolyte        | Compaction process | Reaction resistance ( $\Omega \cdot m$ ) | Electrolyte resistance ( $\Omega \cdot m$ ) | Diffusion resistance ( $\Omega \cdot m$ ) |
|      | Volume fraction (%) | Radius ( $\mu m$ ) | Volume ratio (%) | Conductivity (S/m) | Pressure (MPa)     |  |   |   |
| 1    | 77.8                | 10.5               | 28.5             | 0.77               | 3.12               | 1.03                                     | 291   | 9.68                                      |
| 2    | 85.4                | 11.5               | 0.254            | 0.35               | 23.2               | 1.71                                     | 20.4  | 4.02                                      |
| ...  | ...                 | ...                | ...              | ...                | ...                | ...                                      | ...   | ...                                       |
| 2100 | 85.4                | 11.5               | 0.852            | 0.35               | 14.6               | 1.75                                     | 80.7  | 2.49                                      |

表4 検証データに対する決定係数 $R^2$   
Table 4 Determination coefficients,  $R^2$ , for validation data

| Number of Hidden Layers | Number of Neurons |       |       |       |       |
|-------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|
|                         | 2                 | 4     | 6     | 8     | 10    |
| 1                       | 0.326             | 0.788 | 0.834 | 0.810 | 0.790 |
| 2                       | 0.330             | 0.795 | 0.822 | 0.863 | 0.827 |

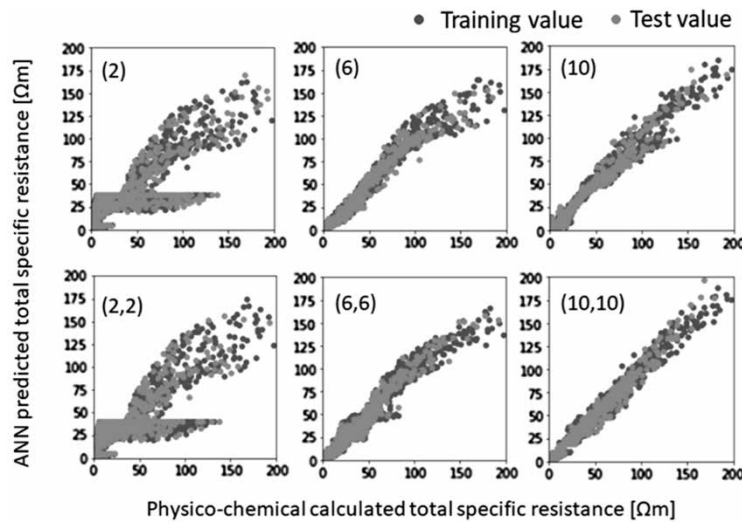


図3 ハイスループットモデルによって計算された全内部抵抗と、さまざまなANNによって予測された値との、教師データと検証データの両方の散布図

Fig.3 Scatter plots between specific resistances calculated by simplified physico-chemical models and predicted by various artificial neural network (ANN) models with training data and test data

ら、全内部抵抗に対して、圧力や粒子径の影響は比較的小さく、活物質粒子の体積分率が最も大きく影響を及ぼすことがわかる。

### 1.5 最適メソスケール構造

最適化アルゴリズムの一つであるベイズ最適化とANNを組み合わせ、全内部抵抗を最小化する説明変数を探索する。最適化を検証するために、初期条件を変えて5回の計算を行った。この結果、各計算はいずれの場合においても試行回数100回にて約 $47 \Omega \cdot m$ に収束した。

全内部抵抗に対する最適構造パラメータを表5に示す。バインダ/導電助剤の数が少なく、活物質粒子の粒径が小さい条件で、活物質体積分率が約50%で充填されるべきであることをこの結果は示している。また、電解質のイオン伝導度が高いほど電極の全内部抵抗が低下するため、本計算条件の範囲内で最も高いイオン伝導度

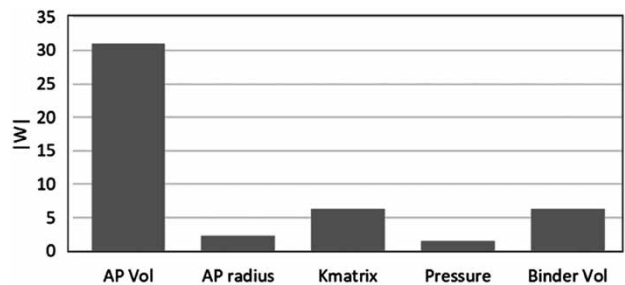


図4 各説明変数に対する第1層の重み係数の大きさ $|w|$  (総和)  
Fig.4 Summations of weight coefficient magnitudes of the first layer neurons for various design parameters

表5 全内部抵抗に対する最適構造パラメータ  
Table 5 Optimized process parameters for total specific resistance

| Active Material     |                    | Binder/Additives | Electrolyte        | Compaction     |
|---------------------|--------------------|------------------|--------------------|----------------|
| Volume fraction (%) | Radius ( $\mu m$ ) | Volume ratio (%) | Conductivity (S/m) | Pressure (MPa) |
| 50.4                | 6.00               | 0.0820           | 1.00               | 590            |

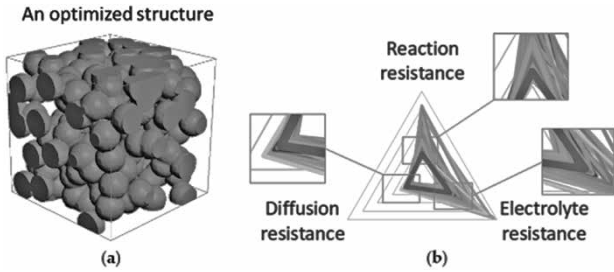


図5 (a)最適化された活物質粒子の充填構造 ( $50 \times 50 \times 50 \mu\text{m}^3$ ) および (b) 最適条件における各抵抗のレーダーチャート  
 Fig.5 (a) Packing structure of active material particles ( $50 \times 50 \times 50 \mu\text{m}^3$ ) and (b) radar chart of each specific resistance factor in condition of optimized process parameters

が示されている。最適解として得られた590 MPaの圧縮圧力は、実際のプロセスにおける典型的な範囲内にある<sup>12)</sup>。

図5 (a) は、最適化された構造パラメータにおける活物質のメソスケール構造を示している。図5 (b) は、各条件における各内部抵抗のレーダーチャートを示している。図5 (b) の最も濃く太い線の三角形は全内部抵抗が最小の場合であり、濃淡は条件の組み合わせを示している。この図より、拡散抵抗および電解質抵抗は最小ではないが、反応抵抗は最小であるものが存在していることが確認できる。

## 2. 3次元モデルを用いた最適構造探索

前章では、構造の最適化を目的として、ハイスループットモデルを用いた最適化について述べた。前述したように、構造および材料選択の最適化を目指す場合には、ハイスループットモデルではなく通常の3次元モデルを用いる必要がある。本章では、提案した最適化スキーム(図1)のステップ1において、3次元モデルを用いた事例を紹介する。

### 2.1 3次元モデル

Newmanらが提唱するモデル<sup>13)</sup>を基に、電解質のLiイオン濃度を質量保存則(式(10))、電解質の電位をNernst-Planckの式(式(11))、活物質Li濃度を拡散方程式(式(12))、活物質の電位をPoisson方程式(式(13))、電気化学反応速度をButler-Volmer式(式(14))で表現する。これら全体を連成して、各時刻における電解質内の電位場 $\phi_l$ 、活性物質内の電位場 $\phi_s$ 、電解質内のLiイオン濃度場 $c_l$ 、活物質内のLiイオン濃度場 $c_s$ を求める。

$$\frac{\partial c_l}{\partial t} = \nabla \cdot (-D_{l,eff} \nabla c_l) = 0 \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$\nabla \cdot \left( -\sigma_l \nabla \phi_l + \left( \frac{2\sigma_{l,eff} RT}{F} \right) (1-t_+) \nabla \ln(c_l) \right) = 0 \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_s \nabla c_s) = 0 \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$\nabla \cdot (-\sigma_s \nabla \phi_s) = 0 \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{F\eta}{2RT}\right) - \exp\left(\frac{-F\eta}{2RT}\right) \right\} \quad \dots\dots\dots (14)$$

ここで、 $t$ は時刻、 $\sigma_s$ は電気伝導度である。次式により内部抵抗 $R_{tot}$ を算出できる。

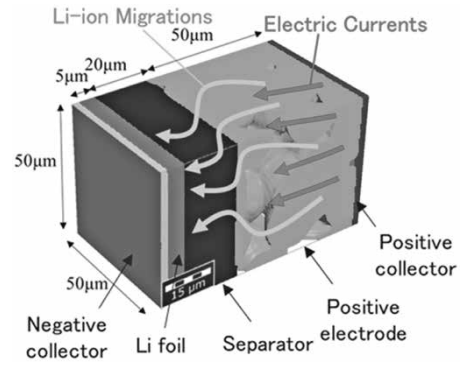


図6 3次元モデルの概要  
 Fig.6 Schematic view of 3D-model

$$R_{tot} = \frac{\phi_{OCV} - \Delta\phi_s}{I} \quad \dots\dots\dots (15)$$

ここで、 $\Delta\phi_s$ は集電箔間の電位差である。

3次元モデルの概要を図6に示す。図のように、集電箔・電極・セパレータ領域はトータル厚さ81( $\mu\text{m}$ )、断面 $50 \times 50$ ( $\mu\text{m}$ )としてモデル化し、負極材はLi金属を想定したハーフセルとしている。これらのモデリングには研究開発向け材料開発シミュレーションソフトウェアのGeoDict<sup>14)</sup>を用いている。

典型的な条件における活物質内および電解質内のLiイオン濃度分布の時間変化を図7に示す。図のように、充電が進行するに伴って活物質内のLi濃度が減少し、電解質内のLiイオン濃度が増加する様子が確認できる。

### 2.2 データセット

各種電池パラメータに対する310通りの計算結果からデータセットを構築する。説明変数は構造パラメータである①平均粒径、②粒度分布標準偏差、③空げき率と材料特性である④活物質導電率、⑤活物質Li拡散係数、⑥界面反応速度定数、⑦電解液イオン伝導度、⑧電解液イオン拡散係数、ならびに電池の使用条件である⑨印加電流、⑩温度とした。また、目的変数は全内部抵抗とした。このように、多種にわたる入力条件を説明変数に指定できることが3次元モデルの強みである。1.2節と同様に、学習セットのために、全データセットのうち70%のデータをランダムに取って使用し、残りのデータをANNモデルの検証に使用した。

### 2.3 ANNと感度分析

前節により得られたデータセットをANNに学習させる。ここでは1層の隠れ層(40個ニューロン)を持つANNとした。決定係数 $R^2=0.824$ であり、十分な精度で予測できることが確認された。ANNによる各説明変数の感度分析の結果を図8に示す。最も感度が高い説明変数は界面反応速度定数である。このパラメータは反応抵抗との相関が高いことから、反応抵抗が全内部抵抗に占める割合が大きいことが示唆される。つぎに、電解質のイオン伝導度と空げき率が同程度に高い。空げき率は構造パラメータの中では最も感度が高く、1章の結果を支持している。なお、空げき率やイオン伝導度の相関が高いことから、反応抵抗のつぎにイオン抵抗が全内部抵抗に占める割合が大きいと考えられる。

学習したANNを用いて計算した空げき率と内部抵抗

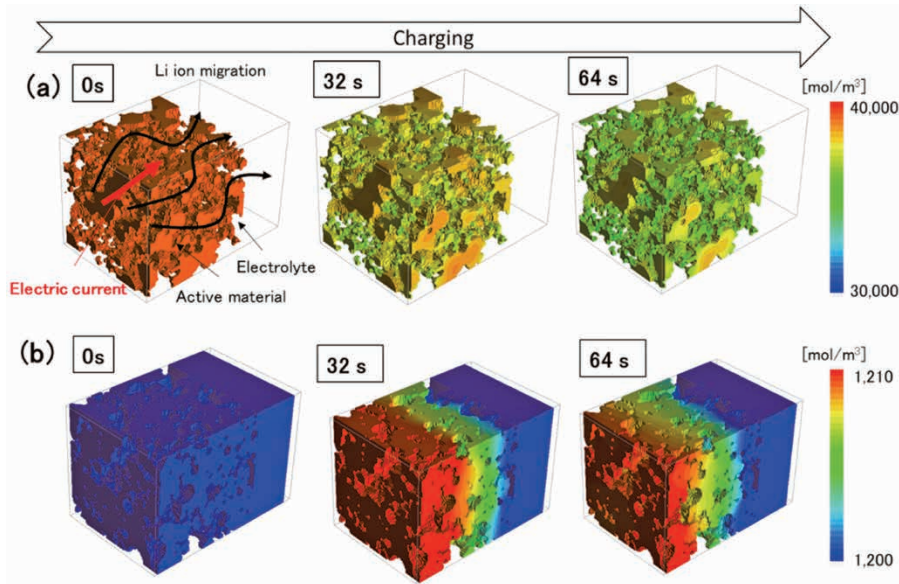


図7 活物質内 (a) および電解質内 (b) のLiイオン濃度分布の時間変化  
Fig.7 Time histories of Li-ion concentration distribution in (a) active materials and (b) electrolyte

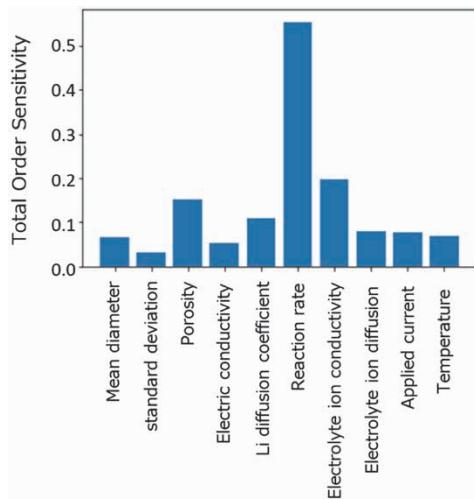


図8 ANNによる各説明変数の感度分析結果  
Fig.8 Results of sensitivity analysis for various design parameters

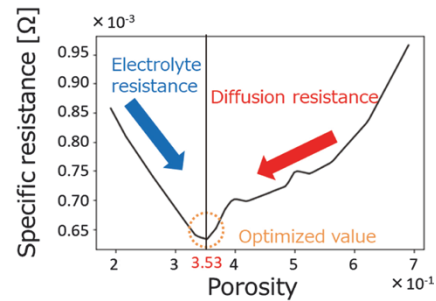


図9 空げき率と内部抵抗の関係  
Fig.9 Relationship between porosity and specific resistances

の関係を図9に示す。35.3(%)で極小値となることが分かる。これは、空げき率が増加すると電解質のイオン抵抗が低下して空げき率が低下(活物質体積分率が增加)することにより活物質の電気抵抗・拡散抵抗が低下し、これらが35.3(%)でバランスすることを示唆している。

## 2.4 最適メソスケール構造

前述したように、最適構造の探索という視点から、感度分析により構造パラメータとして空げき率が最も効いており、空げき率35.3(%)の構造が最適構造であることが示された。構造パラメータとして、標準構造である空げき率44.2(%)、平均粒径4.8( $\mu\text{m}$ )の場合と、最適値とされた空げき率35.3(%)および今回の条件で最も小さい平均粒径3( $\mu\text{m}$ )の場合を比較した(図10)。全内部抵抗はそれぞれ0.966(m $\Omega$ )と0.706(m $\Omega$ )であり、構造パラメータの変更により内部抵抗は27%減少する。

なお、空げき率の最適値が1章と異なるのは、ハイスループットモデルでは説明変数に材料物性を含んでいないことが主たる要因と考えられる。しかしながら、構造の最適化については、両モデルで空げき率が主要な因子

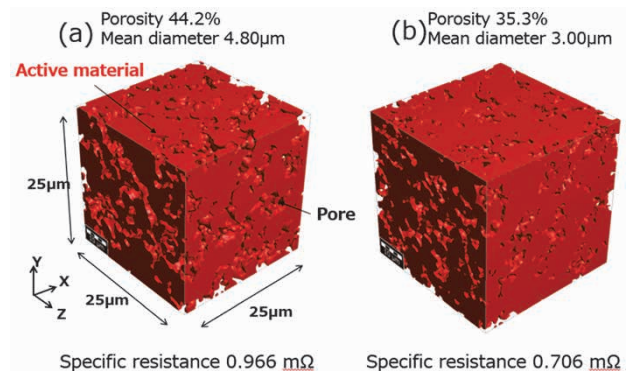


図10 標準構造および最適化された構造の比較  
Fig.10 Comparison between (a) Standard and (b) optimized structures of active material particles

であるは一貫しており、用途、コスト面などから使い分けること肝要と考える。

**むすび**=本研究では、リチウムイオン電池の電極メソスケール構造を最適化する手法を提案した。最適化スキームを2通りの電極メソスケール構造の最適化に適用し、電極設計の指針に資する有用な結果が得られることが確認できた。とくに、空げき率が内部抵抗最小化のカギとなる構造パラメータであることが示された。

本稿では内部抵抗の最小化に着目したが、リチウムイオン電池には容量の最大化、寿命の最大化、安全性の最



大化など、取り組むべき最適化問題はいくつもある。提案した手法はこれらの最適化、あるいは複数の目的変数の最適化（多目的最適化）に応用することも可能であり、リチウムイオン電池の電極や電解質の開発に貢献していきたい。

#### 参 考 文 献

- 1) W. J. Long et al. Chem. Rev. 2004, Vol.104, Issue10, p.4463-4492.
- 2) S. T. Arthur et. al. MRS Bull. 2011, Vol.36, Issue7, p.523-531.
- 3) G. B. Less et al. J. Electrochem. Soc. 2012, Vol.159, No.6, p.A697-A704.
- 4) J. Gelb et al., J. Power Sources. 2017, Vol.357, p.77-86.
- 5) L. B. Trembacki et al. J. Electrochem. Soc. 2018, Vol.165, No.13, p.E725-E736.
- 6) T. Danner et al. J. Power Sources. 2016, Vol. 334, p.191-201.
- 7) E. Hosseinzadeh et al. Energies. 2017, Vol.10, Issue9, 1278.
- 8) N. Dawson-Elli et al. J. Electrochem. Soc. 2018, Vol.165, No.2, p.A1-A15.
- 9) Y. Takagishi et al. Batteries 2019, Vol.5, Issue3, 54.
- 10) A. Bertei et al. Chem. Eng. Trans. 2013, Vol.32, p.1531-1536.
- 11) B. Wu et al. J. Power Sources. 2018, Vol.395, p.128-136.
- 12) Y. H. Trana et. al. J. Power Sources. 2012, Vol. 210, p.276-285.
- 13) T. F. Fuller et. al. J. Electrochem. Soc. 1994, Vol.141, No.1, p.1-10.
- 14) Math2Market GmbH. GeoDict Software.  
<https://www.math2market.com/Solutions/aboutGD.php>  
(参照2020-11-24).

(論文)

# 機械学習・深層学習を用いたデータ駆動型バッテリー劣化予測技術

高岸洋一\*<sup>1</sup>(博士(理学))・山上達也\*<sup>1</sup>(博士(工学))

## Battery Degradation Modeling Based on FIB-SEM Image Features Extracted by Deep Neural Network

Dr. Yoichi TAKAGISHI・Dr. Tatsuya YAMAUE

### 要旨

リチウムイオン電池の劣化や寿命予測に対する試みが注目されている。本稿では、劣化進展を電気化学反応式などにより予測する物理モデルに加えて、深層学習による特徴抽出や回帰を組み合わせたデータ駆動型予測モデルについて、特徴や利点・欠点などを調べた。その結果、物理モデルでは、劣化現象が比較的明確である場合には予測精度が高いものの、現象が複雑または不明である場合には適用が難しいことが分かった。いっぽう、データ駆動型モデルでは、現象が十分に明らかでなくてもモデル化が可能であり、劣化予測精度において高い優位性を持つと考えられる。構築されたモデルを考察することにより、隠れた現象解明にも有用であることが分かった。

### Abstract

Attention is being paid to attempts at predicting the deterioration and life of lithium-ion batteries. This paper focuses on the examination conducted on the features, advantages, disadvantages, etc., of a data driven prediction model that combines feature extraction and regression by deep learning. Also described is a physico-chemical model that predicts deterioration progress by electrochemical reaction formula and the like. As a result, it was found that in the physico-chemical model, the prediction accuracy is high when the deterioration phenomena are relatively clear, but its application is difficult when the phenomena are complicated or unknown. On the other hand, data-driven modeling can be done even when the phenomena are not sufficiently clear and is considered to have a great advantage in predicting deterioration accurately. Further consideration of the constructed model has also turned out to be useful for elucidating hidden phenomena.

### 検索用キーワード

リチウムイオン電池, 寿命予測, 劣化, 深層学習, 機械学習, データ駆動

まえがき = リチウムイオン電池 (Lithium Ion Battery, 以下 LIB という) は、ノート PC やスマートフォンをはじめとする情報機器端末から電気自動車、航空機、人工衛星などの輸送機に至るまで、さまざまな機器への搭載が進んでいる。このため、LIB の劣化を予測する技術はこれらの機器寿命を評価する上で極めて重要になっている。

LIB の劣化予測方法として、単純な経験則 (べき乗則, 対数則) に加えて、人が劣化現象の仮説を立てて電気化学反応式などを数値的に解く「物理モデル (電気化学モデル)」のほか、最近では機械学習を用いて充放電サイクルデータから余寿命を予測する「データ駆動型モデル」が盛んに研究されている。これらのアプローチについて、縦軸に仮説駆動/データ駆動、横軸にブラックボックス/ホワイトボックスをとってまとめたマップを図 1 に示す。ここで、仮説駆動とは人がさまざまな仮定 (単純化・均質化など) をおいて現象をモデル化することを意味し、データ駆動とは実測データに適合するモデルを機械学習により構築する方法を指す。また、ブラックボックスとは現象を入力と出力の関係のみで記述する方法を指し、ホワイトボックスとは現象の詳細 (ここでは電気化学反応、濃度拡散など) を考慮したモデリング方法

を指す。ルート則<sup>1)</sup>に代表される経験的方法 (第 2 象限) では、簡便な関数を用いるため適用が容易であるものの、その妥当性については常に議論が必要となる。物理モデル<sup>2)</sup> (第 1 象限) では、現象を想定しているため厳密であるが、現象自体が複雑である場合や不明なプロセスがある場合にはモデル構築が難しい。いっぽう、最近ではさまざまな条件における劣化データに対して機械学

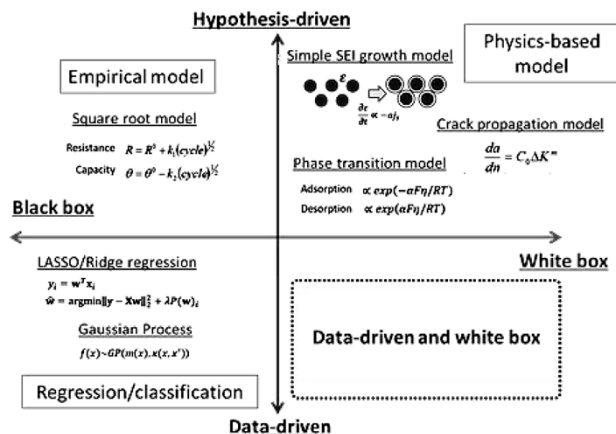


図 1 LIB の劣化予測アプローチマップ  
Fig.1 Approach map for predicting degradation of Li-ion batteries

\* (株)コベルコ科研 技術本部 計算科学センター

習を積極的に適用するデータ駆動型のアプローチ<sup>3)</sup>が注目されている(第3象限)。しかしながら、それらの多くはメカニズムを考察しないブラックボックスがほとんどであり、回帰・予測としては優れた性能を示すものの、劣化要因を推定できないことが多いためセル設計や運用条件へのフィードバックが難しい。

(株)コベルコ科研(以下、当社という)は最近、データ駆動型アプローチをとりつつ、劣化現象を想定したホワイトボックス手法<sup>4)</sup>を提案している(第4象限)。本稿では、劣化複合現象をモデル化した従来型の物理モデルについて簡単に解説したうえで、電極断面SEM像から劣化を予測するデータ駆動型ホワイトボックスモデルについて解説する。

## 1. 従来型物理モデル

LIB劣化挙動に対する高精度な予測方法として、電極内部のさまざまな劣化現象を常微分方程式または偏微分方程式として考慮する方法(物理モデル)がこれまで提案されてきた<sup>1)</sup>。物理モデルによる劣化予測スキームの例を図2に示す。はじめに、SEMやTEM/EELSなどのさまざまな観察により、電池劣化における重要な現象を特定する。LIBを対象とした場合、活物質表面に堆積する不動態(Solid Electrolyte Interface, 以下SEIという)膜や、活物質表層の構造転移、粒子間のクラックなどが主な劣化現象として知られており、それぞれ“Simple SEI growth model”, “Phase transition model”, “Crack propagation model”などのモデル化手法が提案されている。つぎに、特定した劣化現象に対して物理量の時間発展の予測式を構築する。例えば、SEI膜の成長であれば、通常ターフェルの式に基づく副反応電流を計算し、膜厚の成長速度はこれに比例すると仮定する 경우가多い。最後に、物理量を電池特性(充放電抵抗, 容量)に反映・換算し、その後の挙動を予測する。この際に用いるパラメータ(以下、反映パラメータという)は、実測に対するフィッティングにより決定する。フィッティングには、正則化項付きの最小二乗法による逐次最適化やカルマンフィルタなどによるデータ同化などが採用される。典型的なLIB電極構成であるLi(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>-グラファイト系の劣化予測に物理モデルを適用した例を図3に示す。正極活物質の構造転移層は、被覆率増加を1次の反応式で表現している。負極SEI膜は2種類(無機系, 有機系)を想定し、成長速度は線形化したButler-Volmer式を用いることにより、成長駆動力が副反応過電圧に比例するとしている。また、活物質粒子間または集電箔界面における亀裂進展速度は、Paris則に基づく経験式を採用している。

このようなアプローチは、経験則に比べて高精度な予測が期待できるが<sup>2)</sup>、あらかじめ劣化要因を仮定する必要がある。このため、支配因子を適切にモデル化できているかが鍵となる。とくに、劣化現象が複雑である場合や要因が十分に明らかでない場合は、モデル化自体が難しい。

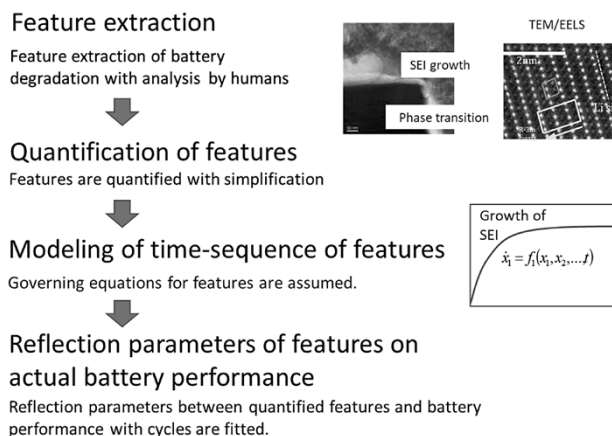


図2 物理モデルによる劣化モデリング方法の例  
Fig.2 Typical degradation modeling methods using physics-based models

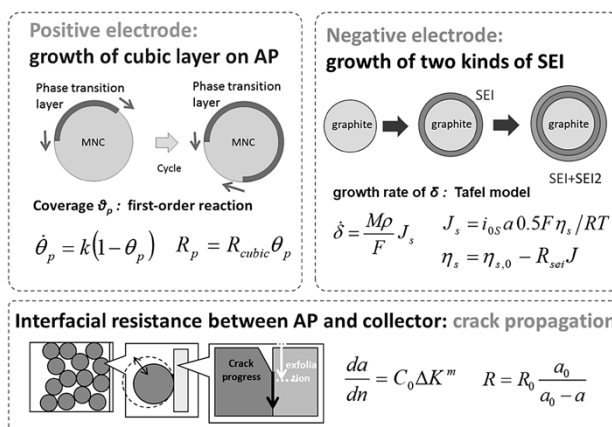


図3 Li(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>-グラファイト系における物理モデルの例  
Fig.3 Typical physics-based model in Li(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>-graphite system

## 2. データ駆動型ホワイトボックスモデル

当社は最近、新たな劣化予測技術を開発した。電極の各劣化状態の断面SEM像から深層学習および画像解析による統計的な特徴量抽出を行い、それらの時間発展をガウス過程回帰により推定する技術である。本技術では、劣化状態の特徴量が分析画像から抽出・選択されるため、客観的な劣化要因の推定を行いつつ、精度の高い予測ができることが大きな利点である。

解析の流れを図4に示す。データ駆動型モデルには、充放電電圧のサイクル・時間変化データのみから構築する方法がある。しかしながら、ここでは同じデータ駆動型であっても電極のSEM画像を入力値としていることから、電池内部の劣化現象の特徴獲得が期待できるホワイトボックスのアプローチとなる。主な流れは次のとおりである。

- ①各劣化状態における分析画像(ここでは電極断面SEM像)に対して深層学習による特徴量抽出とその可視化を行い、劣化画像で注目すべき特徴箇所を特定する。また、画像処理によりこれらの特徴箇所が示す統計的劣化特徴量をスコア化する。後述するように、被膜領域やき裂領域の面積、厚さ、最大細

孔径などがスコアの候補となる。

- ② これらスコアが時間とともにどのように変化するかを、関数形をあらかじめ規定しないノンパラメトリック回帰により予測する。
- ③ 各スコアと実際の電池容量の劣化量を対応付ける反映パラメータを、人工ニューラルネットワークにより決定する。

## 2.1 実測データ取得

機械学習に用いる実測データ取得のため、評価用電池セル（試作コインセル）を作製した。電極および電解液は可能な限り一般的な材料とし、正極には  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 、負極には  $\text{SiO}$ -グラファイト、電解液には  $1\text{M LiPF}_6$  (EC : DEC=1 : 1) を採用した。なお、コインセルは  $\phi 10\text{ mm}$ 、容量  $4.8\text{ mAh}$  とした。

つぎに、初期充放電の後、温度  $25^\circ\text{C}$ 、上限電圧  $4.0\text{ V}$ 、下限電圧  $3.0\text{ V}$ 、充放電レート  $1\text{C}$  条件において充放電サイクル試験を行い、サイクルごとの容量を測定した。また、各劣化状態における負極  $\text{SiO}$  電極の断面 SEM 観察を行った。最大サイクル数は  $100$  とした。

## 2.2 FIB-SEM 像の特徴量抽出と選定

初期状態および劣化状態（ $10$  サイクル後）の負極断面 SEM 像を  $50\ \mu\text{m}$  四方にトリミング・水増し、畳み込みニューラルネットワーク（Convolutional Neural Network, 以下 CNN という）による劣化状態分類モデルを構築した。CNN 特徴量抽出器は、ImageNet 1000 クラス分類で実績のある VGG16<sup>5)</sup> をベースとし、全結合層および一つ前のブロックのみを対象にニューラルネットワークの重みを独自に調整した。なお、得られた  $4096$  次元の特徴量ベクトルを用いてサポートベクターマシンによる分類を実施した結果、 $50$  画像程度の学習で良好な分類特性を示した。これらの流れを図 5 に示す。さらに、損失関数の勾配を入力画像へバックプロパゲーションすることにより、分類に寄与する画素を可視化した<sup>6)</sup>。

このようにして得られたマスク像では、比較的広い空隙や活物質周囲の析出膜、細かい空隙領域で高い反応を示しており（図 6）、これらの領域が劣化を特徴付けて

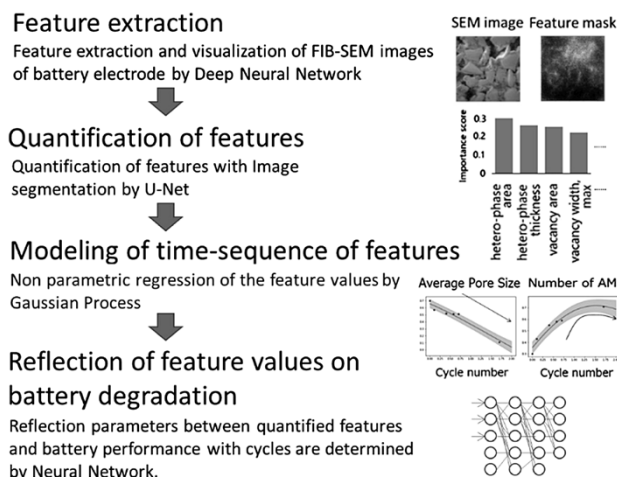


図 4 分析画像を用いたデータ駆動型劣化モデリングの流れ  
Fig.4 Proposed procedure for data-driven and white box approaches

いと解釈できる。ただし、この劣化特徴を表すベクトルはそのままでは解釈性が低く、必ずしも劣化予測に使用することができない。そこで本検討では、深層学習に基づくセグメンテーション方法である U-net<sup>7)</sup> を用いた。この手法により、断面 SEM 像の特徴箇所において見られる析出膜や空隙領域を識別するために、各劣化状態の画像に対して領域分けを行った。この際、熟練の SEM 技術者によるアノテーションを実施し、教師データとした。空隙面積、表面粗さ、活物質表層の平均膜厚などの画像上の統計量を算出し、これらを劣化特徴量と定義した。なお、ここでは活物質、バインダー・導電助剤、空隙、活物質表層の 4 つの領域にセグメンテーションを行った（図 7）。

## 2.3 劣化特徴量のサイクル変化

2.2 節では、数値化した劣化特徴量の時間変化に対して、充放電サイクル数をパラメータとしたガウス過程回帰によって電池容量の劣化挙動を予測した。ガウス過程回帰はノンパラメトリック回帰法の一つであり、データ間をカーネル関数によって確率的に補間することにより、関数形状を規定することなくデータの特長から適応的に回帰・予測を行う方法である。本解析では式（1）で与えられるガウシアンカーネルを採用した。

$$\kappa_{SE}(x, x') = \theta_f^2 \exp\left(-\frac{1}{\theta_l^2} \|x - x'\|^2\right) \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 $x, x'$  はデータベクトル、 $\theta_f, \theta_l$  はそれぞれスケールパラメータである。

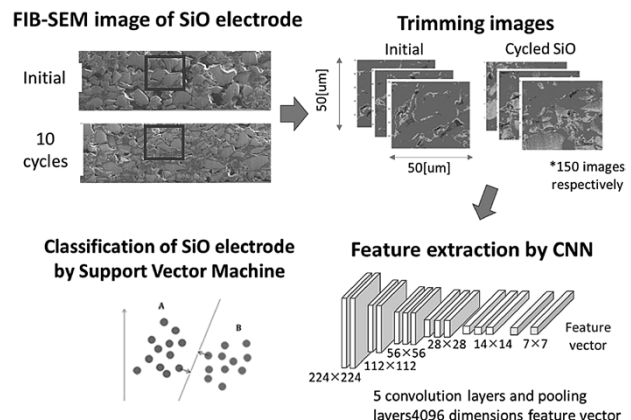


図 5 深層学習を用いた FIB-SEM 像の特徴量抽出・分類の流れ  
Fig.5 Flow of feature extraction and classification of FIB-SEM images using deep learning

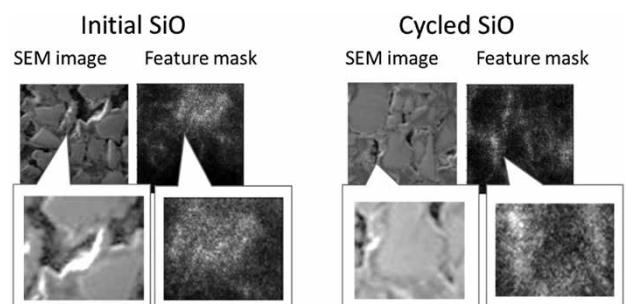


図 6 初期品および劣化品の断面 SEM 像における特徴箇所の可視化  
Fig.6 Visualization of feature locations in cross-sectional SEM images of initial (left) and degraded (right)  $\text{SiO}_x$  electrodes

劣化特徴量のサイクル変化の回帰例を図8(左図)に示す。ここでは、一例として画像内の空隙総面積、平均活物質面積、活物質表層領域の総面積・厚さ、空隙の平均細孔径、活物質個数それぞれのサイクル変化を挙げている。実測の電池容量は単調に減少しているいっぽうで、各スコアはサイクルとともに上下しており、複雑な挙動を示している。例えば、活物質表層の厚さはサイクルとともに必ずしも単調増加していかないことがわかる。すなわち、従来型の物理モデルでは比較的単調な物理量の時間変化を想定しているが、必ずしも現象を十分に捉えていないことが示唆される。

回帰した各劣化特徴量の組み合わせが、電極の劣化量に対応していると考えられる。そこで、各スコアのサイクル変化と、実測の劣化量(容量低下)とを反映パラメータによって対応付けた(図8中央図)。本解析では、各劣化特徴量を入力とし、反映パラメータを出力とする人工ニューラルネットワークによって対応付けた。ただし、ここでは反映パラメータはサイクル数に依存しないと仮定した。なお、実測の測定容量だけではデータ点数に限られるため、データ間を補間したうえで回帰を行った。図8(右図)は実測した容量維持率と劣化量から回帰した容量維持率の比較である。モデルは良好に回帰していることがわかる。

## 2.4 考察

構築したニューラルネットワークの入力層と中間層第1層の係数から、各劣化特徴量の寄与度を分析した。各サイクルの容量損失における各因子の寄与を図9(a)に示す。活物質平均面積や活物質密度などの活物質サイズに起因する特徴量や、空隙の細孔径が高い値を示し、これらの寄与が大きいと考えられる。初期、10サイクル後および100サイクル後における負極断面のセグメンテーション画像を図9(b)に示す。サイクル進行とともに活物質サイズが減少しており、より細かい空隙が増加していることが確認できる。したがって、劣化は活物質の微粉化およびクラックの進展が主たる要因と推察され、電極設計へのフィードバックが可能になる。

このように、本アプローチでは電極のSEM像を入力とすることにより、メカニズムが十分に明らかでない現象に対する劣化予測が可能となった。また、電極劣化に関する特徴および主要な要因が抽出されたことも意義深い。

本解析では、断面SEM像のみを学習データとしたため、その他の情報(XPS, TEM-EELSなど)を含めることによってさらなるモデルの高度化が期待される。いっぽう、本アプローチでは物理現象を仮定しないため、データ品質が極めて重要となり、十分なデータ品質およ

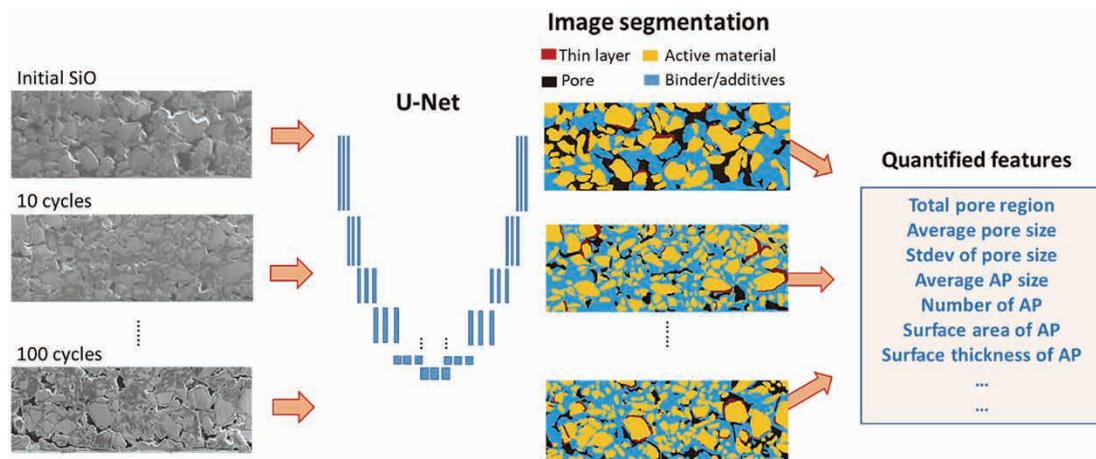


図7 U-netを用いたSiO<sub>x</sub>のFIB-SEM像のセグメンテーション  
Fig.7 Segmentation of FIB-SEM images of SiO<sub>x</sub> using U-net

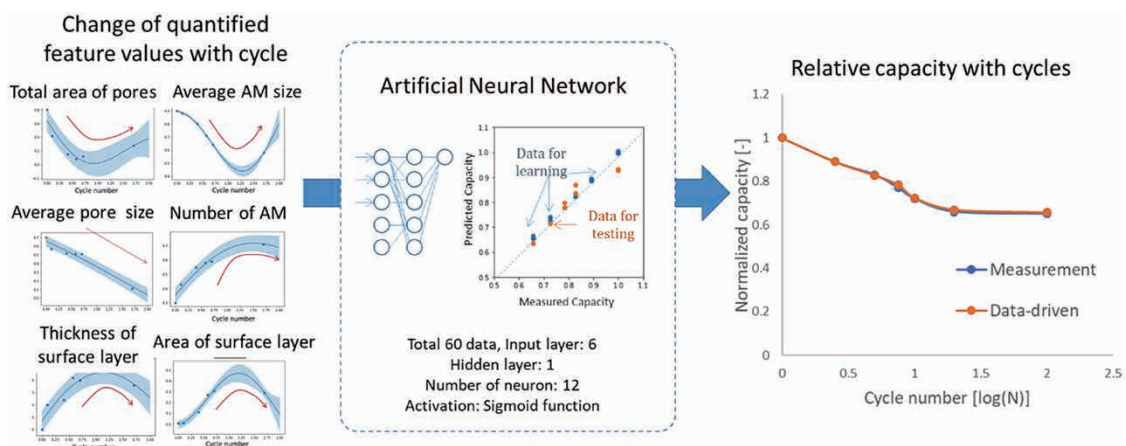


図8 劣化特徴量のサイクル変化の回帰例  
Fig.8 Example of regression of cycle change in degradation features

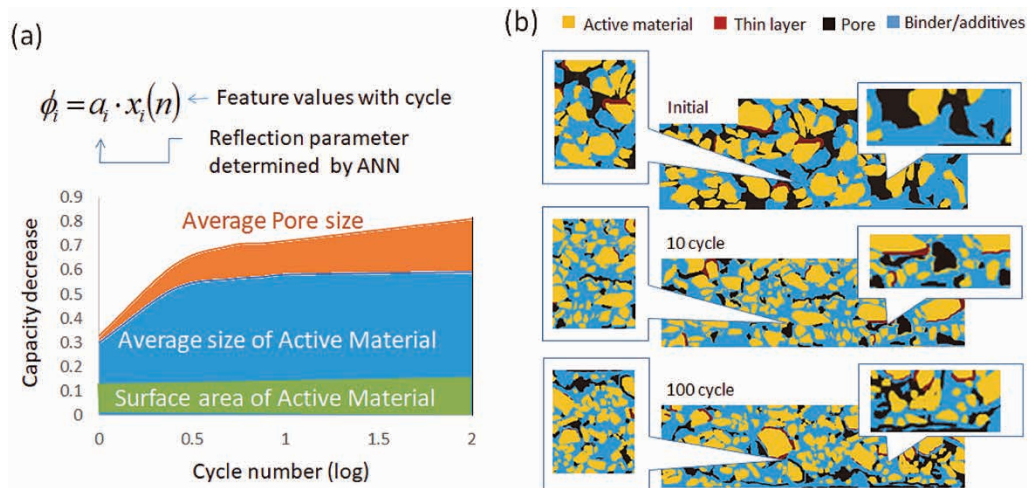


図9 実測への反映パラメータのサイクル変化(a), 初期, 10サイクル後および100サイクル後における負極断面のセグメンテーション画像(b)  
**Fig.9** Cycle change of parameters reflected in actual measurement (a), and segmented FIB-SEM images at initial, after 10 cycles and after 100 cycles (b)

び数の確保が課題となる。また、ここで抽出される特徴量同士の関係はあくまでも相関関係に過ぎず、疑似相関には十分な注意が必要である。

**むすび** = 本稿では、リチウムイオン電池の劣化予測技術について、従来型の物理モデルや最近注目されている機械学習・深層学習を用いたデータ駆動型モデルを紹介した。新たに開発したデータ駆動型ホワイトボックスモデルでは現象が十分に明らかでなくてもモデル化が可能であり、劣化予測精度において高い優位性を持つこと、また構築されたモデルを考察することにより、隠れた現象解明にも有用であることを示した。これらのモデルはそれぞれに特徴があり、目的や現象に対する知見に応じて使い分けることが重要と考える。

今後は、データからスパース行列により支配方程式を推定するSINDy法<sup>8)</sup>などを活用することにより、外挿領域を含めた高精度予測技術を構築する予定である。

#### 参考文献

- 1) G. Ning et al. Journal of Power Sources. 2003, Vol.117, p.160-169.
- 2) Y. Takagishi et al. International Journal of Automotive Engineering. 2017, Vol.8, No.3, p.143-148.
- 3) R. Richardson et al. Journal of Power Sources. 2017, Vol.357, p.209-219.
- 4) 高岸洋一ほか. 第59回電池討論会講演要旨集. 2018-11-27/29, 電気化学会, p.209.
- 5) D. Smilkov et al. SmoothGrad: removing noise by adding noise. arXiv.org e-print archive. 2017, 1706.03825, <https://arxiv.org/abs/1706.03825>. (参照 2020-12-14).
- 6) K. Simonyan et al. Very Deep Convolutional Networks for Large-Scale Image Recognition. arXiv.org e-print archive. 2015, 1409.1556. <https://arxiv.org/abs/1409.1556>. (参照 2020-12-14).
- 7) O. Ronneberger et al. U-Net: Convolutional Networks for Biomedical Image Segmentation. arXiv.org e-print archive. 2015, 1505.04597. <https://arxiv.org/abs/1505.04597>. (参照 2020-12-14).
- 8) S. L. Brunton et al. Acad. Sci. U.S.A. 2016, Vol.113, p.3932-3937.

(論文)

# 軟X線発光分光を用いた残留オーステナイト中固溶炭素分析技術

日野 綾<sup>\*1</sup> (博士(工学))・山田敬子<sup>\*1</sup>

## Technology for Analyzing Solute Carbon in Retained Austenite Using Soft X-ray Emission Spectroscopy

Dr. Aya HINO・Keiko YAMADA

### 要旨

輸送機器重量の軽量化はCO<sub>2</sub>排出量低減の有力手段であり、当社においても高強度と高加工性を兼ね備えた鋼材の開発を進めている。強度と加工性の両立を図るためには、鋼材中の固溶炭素量の制御が重要である。従来の炭素定量法であるX線回折法では鋼材中の平均炭素濃度分布は得られるが、混在する残留オーステナイト粒ごとの炭素濃度分布を決定することは困難である。このため、Scanning Electron Microscopyに搭載した軟X線発光分光分析によりミクロスコピックな炭素濃度分布の測定と濃度の定量分析を試みた。固溶炭素を分析する際に試料表面に有機物が付着して汚染されることが課題であったが、Gas Cluster Ion Beam照射により汚染を除去しながら分析する手法を確立し、鋼材中の組織に着目した炭素分布測定を行うことができた。また、本手法により鋼中に含まれる炭素の結合状態を分析できる可能性が示唆された。

### Abstract

The weight reduction of transportation equipment is an effective means to reduce the amount of CO<sub>2</sub> emissions, and Kobe Steel is promoting the development of steels that have both high strength and high formability. In order to achieve both strength and formability, it is important to control the amount of solute carbon in the steel. The X-ray diffraction method, a conventional method for quantitatively analyzing carbon content, can determine the average distribution of carbon concentration in steel, but has difficulty in determining the carbon concentration distribution in each grain of retained austenite. Hence, an attempt has been made to measure the microscopic distribution of carbon concentration and to analyze the results by a soft X-ray emission spectroscopy analyzer installed in a scanning electron microscope. The obstacle to accomplishing this was the organic substances adhering to the sample surfaces and acting as contaminants. However, a technique has been established for analyzing while removing contamination by gas-cluster ion beam irradiation, which has enabled carbon distribution measurement focusing on the microstructure in steel. It has also been suggested that this technique may be used for the analysis of the binding state of carbon contained in steel.

### 検索用キーワード

軟X線, SXES, SEM, 鉄鋼, 炭素, 定量分析, 状態分析, GCIB, ガスクラスターイオンビーム, 炭素分布

ま え が き = 国際的にCO<sub>2</sub>排出量の削減が求められている中、輸送機器が排出するCO<sub>2</sub>低減も重要課題といえる。自動車をはじめとする輸送機器のCO<sub>2</sub>排出量削減に効果的な手段の一つに輸送機器の軽量化が挙げられる。

輸送機器、とくに自動車の軽量化のためには、高強度・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 (Transformation Induced Plasticity, 以下TRIPという) 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 $\gamma$ ) 中の固溶炭素濃度を制御し、不均一に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<sup>1)</sup>。この研究では、残留 $\gamma$ 中の炭素濃度の不均一性はXRD (X-ray diffraction) のピーク形状から類推している。XRDでは、特定の構造を持つ結晶に限って平均的な炭素含有量を分析できるが、ミクロスコピックな炭素濃度分布は明らかにできない。山下らは鋼中の微小領域での炭素濃度分布を分析する手法としてFE-EPMA (Field Emission Electron Probe Micro Analysis) を用

いた手法を報告しているが<sup>2)</sup>、数百nmオーダーの微細結晶粒中の炭素濃度分布を分析するためには、より高い空間分解能が必要と考えられる。本稿では、微細結晶粒中の炭素濃度分布を分析するために、鋼中の空間分解能200nm以下で炭素分析を行うべく、軟X線発光分光 (Soft X-ray Emission Spectroscopy, 以下SXESという) の確立に取り組んだ結果について報告する。1章ではSXESの装置構成を示し、2章ではSXESの分析条件の検討結果およびSXES分析の濃度分解能や空間分解能について紹介する。3章ではSXESを用いた鋼材の固溶炭素分布評価結果を示す。最後の4章では今後の展開としてSXESの特徴である高エネルギー分解能分析の活用可能性について紹介する。

### 1. 測定装置

試料表面に照射した電子線により内殻電子を励起させ、それに伴って外殻電子が遷移することによりX線が放出される。このうち軟X線領域のエネルギースペクト

\* 技術開発本部 応用物理研究所

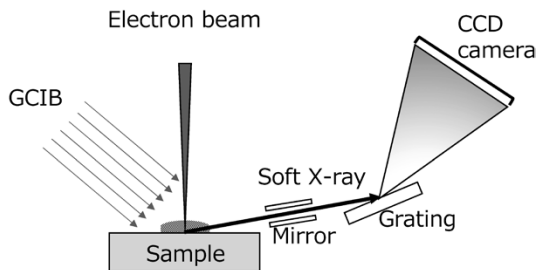


図1 SEM搭載軟X線発光分光装置の装置構成

Fig.1 Configuration of soft X-ray emission spectroscopic analyzer with scanning electron microscope

ルを分析する手法がSXESである。電子の遷移エネルギー（放出されるX線エネルギー）は原子種に固有の値となる。また、電子遷移のうち最外殻から内殻に遷移する電子は、電子の状態密度を反映したエネルギー的な広がりを持つ。このことから、SXESは低エネルギーにピークを持つ軽元素の分析、原子の結合状態評価が可能といわれている<sup>3), 4)</sup>。

本研究では、高い空間分解能でSXES分析を行うためにSEM (Scanning Electron Microscopy) 搭載型のSXES検出器 (SEM: JEOL製JSM-7100F, SXES: JEOL製SS-94000) を用いた。本研究で用いたSXESの装置構成を図1に示す<sup>5)</sup>。試料に電子線を照射し、発生したX線のうち軟X線を回折格子により分光し、2次元的に並んだCCDカメラで検出する。回折格子による分光と高精度のCCDカメラにより、高いエネルギー分解能で軟X線を分析することができる。

本研究では、鋼中の固溶炭素の定量分析手法の確立をめざした。しかし、SXES測定時に照射する電子線により試料表面に炭素を含むコンタミネーション（汚染）が発生することが知られている<sup>6)</sup>。この汚染に含まれる炭素からの信号が測定を妨げる。そこで、汚染除去のためにSXES装置にGas Cluster Ion Beam (GCIB) 照射装置 (IONOPTIKA製GCIB10S) を付帯させた<sup>7)~9)</sup>。

SXES測定の条件は、とくに記載がない場合は加速電圧5 kV、測定時間5 min/pointで実施した。

## 2. 分析条件の検討と鋼材分析結果

### 2.1 炭素定量評価と検量線作成

本節では炭素含有量とSXESスペクトル強度の相関評価および検量線作成を行った。試料にはFe中の炭素含有量を制御したFe-C薄膜試料を用いた。試料作製は準安定状態形成が容易なスパッタリング法を選択し、FeとCターゲットを用いた同時スパッタリングにより形成した。各ターゲットからの堆積膜厚（体積）と密度から算出した炭素含有量はそれぞれ0.00, 1.00, 1.10, 1.19, 1.40, 1.58, 2.47 mass%であった。Fe-C薄膜のSXESスペクトルからC K $\alpha$ 2次線の強度を取得するために、Fe薄膜とそれぞれのFe-C薄膜のSXES測定結果の差分をとり、C K $\alpha$ 2次線の積分強度を取得した。試料中の炭素含有量とSXESのC K $\alpha$ 2次線の積分強度の関係を図2に示す。炭素含有量とC K $\alpha$ 2次線の積分強度には線形関係が認められ、検量線を作成することができた。

検量線の単回帰モデルでの標準偏差 $\sigma$ を式(1)によ

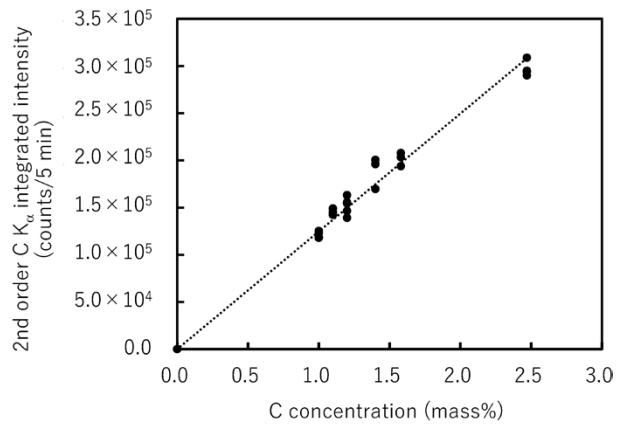


図2 Fe-C薄膜測定により求めたC K $\alpha$ 2次線積分強度とC含有量の検量線

Fig.2 Standard curve between 2nd order C K $\alpha$  integrated intensity and C concentration for Fe-C film

り求め、試料中の炭素含有量のばらつきを想定した上での炭素の定量精度 $\sigma_c$ を式(2)により求めた<sup>10)</sup>。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(y_i - (\hat{\alpha} + \hat{\beta}x_i))^2]}{n-2}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\sigma_c = \frac{\sigma}{\hat{\beta}} = 0.091 \text{ wt}\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 $y_i$ は*i*番目のデータのC K $\alpha$ 2次線のカウント数、 $\hat{\alpha}$ は回帰直線のy切片、 $\hat{\beta}$ は回帰曲線の傾き (count/mass%),  $x_i$ は*i*番目のデータの炭素濃度 (mass%),  $n$ は測定点数である。

試料の炭素含有量のばらつきを想定した上での定量精度は0.091 mass%となり、SXESにより0.1 mass%のC量差を判別できることがわかった。

### 2.2 炭素含有汚染除去とライン・マッピング分析

本節ではSXES測定中に付着する炭素含有汚染の影響を受けない測定方法の構築に向けた取り組みを紹介する。汚染除去可能な分析手法を検討するために、等軸状の微細粒からなるTRIP鋼 (A鋼) を試料に用いた。測定中に付着する汚染除去に対しては、有機物クリーニングに用いられるGCIBを検討した。

まず、GCIBによる汚染除去効果の調査のために、GCIB照射有り・無し条件でSXESによるライン分析およびSEM観察を実施した。測定はA鋼中の $\alpha$ 粒 (炭素濃度0.02 mass%以下) に限定し、試料中の炭素濃度変化の影響を排除した。ライン分析の測定間隔は150 nmとし、測定長さは合計で2  $\mu$ mとした。

図3 (a) にGCIB無し、図3 (b) にGCIB有りのSXESライン分析後の試料表面のSEM像を示す。図3中の白点線はライン分析箇所を示している。図3 (a) ではライン分析箇所の周りに汚染と推測される付着物が認められる。いっぽう、図3 (b) では試料表面に付着物は認められない。

SXESライン分析におけるC K $\alpha$ 2次線積分強度の測定結果を図4に示す。GCIB無しでは測定2点目以降でC K $\alpha$ 2次線の積分強度が急増し、測定終了まで低下しなかった。いっぽう、GCIB有りではC K $\alpha$ 2次線の積分強度はほぼ変化しなかった。測定に用いた $\alpha$ 粒内では炭



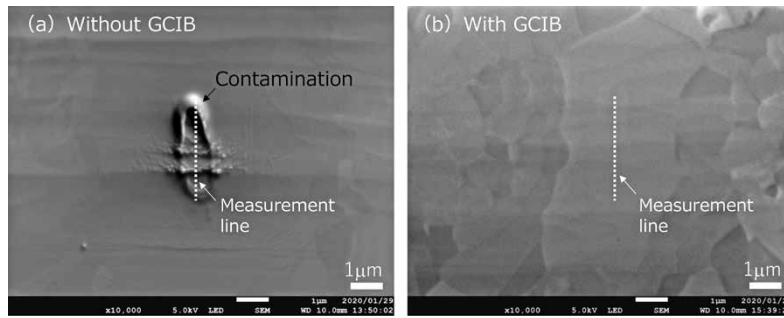


図3 軟X線ライン分析後の試料表面のSEM像 (a) GCIB無し, (b) GCIB有り  
 Fig.3 SEM images of (a) without GCIB and (b) with GCIB after SXES line measurements

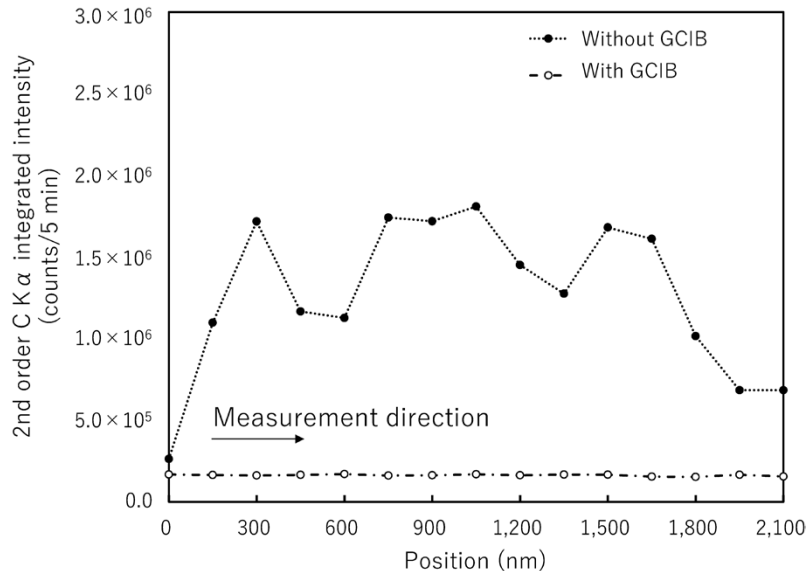


図4 GCIB有り・無しの条件において軟X線ライン分析により得られたC Kα2次線積分強度変化  
 Fig.4 Variation of 2nd order C Kα integrated intensity of SXES line measurements with and without GCIB

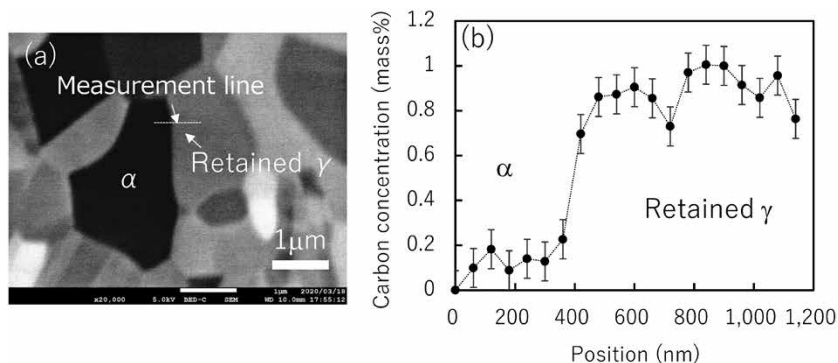


図5 α粒と残留γ粒を含むA鋼の(a)SEM像と(b)炭素のライン分析結果  
 Fig.5 (a) SEM image and (b) SXES line measurement results of steel A sample including α and retained γ phase

素の分布はほとんどないため、GCIB無しで見られたC Kα2次線の積分強度増加は試料由来とは考えにくく、GCIB有りの方が試料性状に合致した測定結果が得られていると考えられる。図3および図4の結果から、SXES測定中のGCIB照射により、電子線照射による試料表面に付着する汚染を除去しながらSXES測定する手法を見出すことができた。

### 2.3 鋼材のSXES分析における空間分解能

鋼中残留γ中の炭素濃度分布を評価するためには、数百nm以下の空間分解能が必要になる。本節では鋼中でのSXESの空間分解能評価について示す。本研究では、鋼中の空間分解能200 nm以下を目標とした。空間分解能の評価は前節で用いたA鋼のライン分析にて評価し

た。A鋼のSXESライン分析箇所を図5(a)、分析結果を図5(b)に示す。図5(a)に示すように、ライン分析箇所はα粒と残留γ粒にまたがる箇所とした。図5(b)より、A鋼中のα粒と残留γ粒の箇所に応じたC Kα2次線の積分強度変化が認められる。このα粒と残留γ粒境界の濃度変化は測定点4点以下で記述されることから、鋼材測定時のSXESの実質的な空間分解能は測定点4点間の距離である180 nm以下と推定される。今回測定したSXES分析の鋼中での空間分解能は180 nm以下であることが検証できた。

### 3. 鋼材組織の炭素分析評価

これまでの検討から、SXES分析において濃度分解能

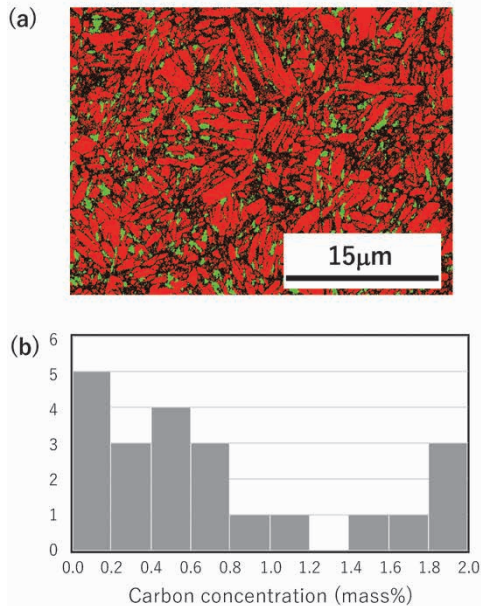


図6 (a)EBDSによるB鋼のPhase Map (赤:体心立方格子, 緑:面心立方格子), (b)SXESにより分析したB鋼の残留 $\gamma$ 中炭素の頻度分布

Fig.6 (a)Phase map image of steel B sample by using EBSD (red: body center cubic, green: face center cubic) and (b) histogram of C concentration in retained  $\gamma$  phase measured by SXES

0.1 mass% 以下, 鋼中空間分解能 180 nm 以下を達成することができた。本節では鋼中残留 $\gamma$ 中の固溶炭素に対して, ミクロスコピックな分布評価を試みた。炭素含有量が0.4 mass%の1.5 GPa級TRIP鋼(B鋼)を試料に用い, 鋼材組織中の残留 $\gamma$ 中の固溶炭素濃度分布を評価した。B鋼のEBSD (Electron BackScatter Diffraction) のphase mapを図6 (a) に示す。図中赤色が $\alpha$ 粒, 緑色が残留 $\gamma$ 粒に対応している。SXES分析は残留 $\gamma$ 粒と特定できる箇所で行った。B鋼の残留 $\gamma$ 粒の固溶C量の頻度分布を図6 (b) に示す。B鋼中の残留 $\gamma$ 粒の炭素含有量は1.2 mass%以下の粒と1.4 mass%以上の粒に分かれて分布していることが検出された。本測定では炭素分布と粒径の明確な相関は見られなかった。

図6 (b) に示す頻度分布では, 残留 $\gamma$ 粒であるにもかかわらず炭素濃度が0 mass%に近い粒が検出された。通常, 炭素含有量が低い粒は残留 $\gamma$ 粒として残らないが, 今回の測定で炭素含有量の少ない残留 $\gamma$ 粒が検出された理由について議論する。SXES測定では, 電子の試料中への侵入深さはKanaya and Okayamaの式より160 nm程度と見積もられる<sup>11), 12)</sup>。試料表面から奥行き方向に残留 $\gamma$ 粒が薄く, その下方に $\alpha$ 粒が存在する場合は,  $\alpha$ 粒と残留 $\gamma$ 粒の体積比に応じた中間的な炭素含有量を示すと推測される。試料奥行き方向の粒の分布は評価できないため, 測定方法や試料調製方法の改善が今後必要と考えられる。

これまでの分析から, GCIBを併用したSXES搭載SEMで鋼材中の残留 $\gamma$ 粒ごとに着目した炭素濃度分析ができ, 粒ごとに固溶炭素濃度が異なるという測定結果を得ることができた。

#### 4. 今後の展望 結合状態評価に向けて

炭素は鋼材の特性に強い影響を及ぼす代表的元素の一つである。鋼材中に含まれる炭素が固溶しているか, 炭化物を形成しているか, などの状態は遅れ破壊や加工性に大きな影響を及ぼす。そこで, SXES分析による鋼材中炭素の結合状態評価を目的に, 層状パーライト構造を含む鋼材 (C鋼) のSXES分析を行った。C鋼のSEM像を図7 (a), SXESマッピング像を図7 (b) に示す。図7 (a) に示すように, C鋼は層状構造を有している。SEM像では, 明るいコントラストの $\alpha$ 層と暗いコントラストの $\text{Fe}_3\text{C}$ 層からなる積層構造が観察される。これをSXESにて1 min/pointでマッピングすると, 図7 (b) に示す像が得られた。図7 (b) では炭素含有量の高い箇所が赤色で示されており, SEM像に対応する層状構造のカラーカウンター図を得ることができた。

A鋼の残留 $\gamma$ 粒中固溶炭素,  $\alpha$ 粒, C鋼の層状パーライト中の $\text{Fe}_3\text{C}$ に対するスポット測定結果を1 min/pointに規格化したスペクトルを図8 に示す。これより, 残留 $\gamma$ 粒中固溶炭素では138 eV付近のスペクトル強度が

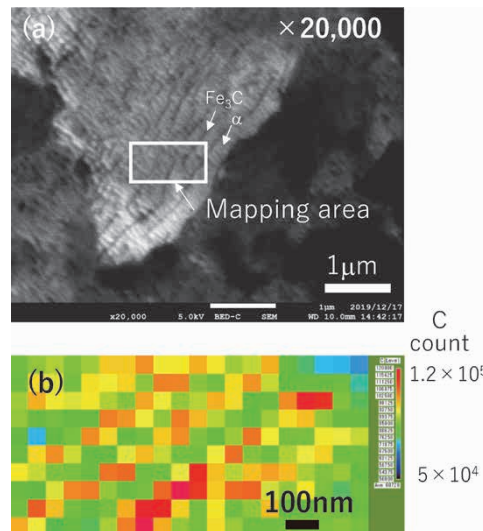


図7 層状パーライトの(a)SEM像と(b)SXESによるC濃度マッピング分析結果

Fig.7 (a) SEM image and (b) C concentration mapping image of lamellar pearlite by using SXES

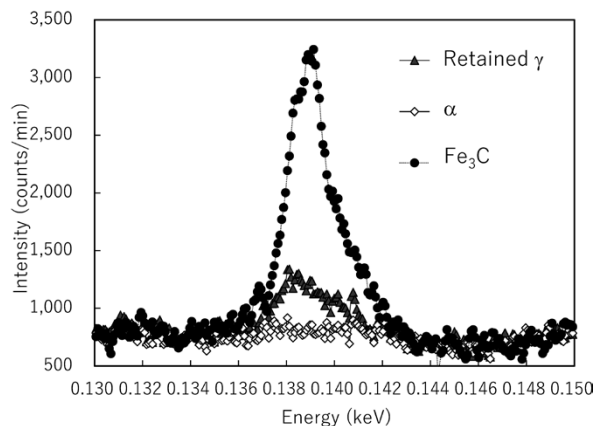


図8 SXESによって得られた残留 $\gamma$ 中固溶C,  $\alpha$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ のC K $\alpha$  2次線スペクトル

Fig.8 2nd order C K $\alpha$  spectra of solute C in retained  $\gamma$ ,  $\alpha$ , and  $\text{Fe}_3\text{C}$  obtained by using SXES

最も強いが、 $\text{Fe}_3\text{C}$ の炭素では139 eV付近のスペクトル強度が最も強く、残留 $\gamma$ 中固溶炭素と $\text{Fe}_3\text{C}$ の炭素ではスペクトル形状が異なることがわかる。このことから、SXESにより鋼中のC状態の違いを反映したスペクトルが検出でき、SXESにより鋼中の炭素の結合状態を反映した分析ができる可能性を見出した。

**むすび** = 本研究では、SXES搭載SEMによりミクロスコピックな鋼中固溶炭素の定量分析手法を確立した。鋼中固溶炭素の分析を行う上で問題となる測定中に試料表面に付着する炭素を含む汚染をGCIB照射により除去することに成功し、鋼中の微細結晶粒ごとの炭素濃度分布測定に目途が得られた。これらの分析技術を活用して、鉄鋼材料をはじめとする材料開発に活用していきたい。

なお、本稿で述べた結果は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）からの委託事業である未来開拓プログラム事業で得られた成果である。

#### 参 考 文 献

- 1) 村上俊夫. R&D神戸製鋼技報. 2019, Vol.69, No.1, p.29-32.
- 2) 山下孝子ほか. 鉄と鋼. 2017, Vol.103, No.11, p.622-628.
- 3) 寺内正己ほか. 表面科学. 2015, Vol.36, No.4, p.184-188.
- 4) 田中一英. 日本金属学会会報. 1976, Vol.15, No.12, p.753-761.
- 5) M. Terauchi et al. Handbook of Soft X-ray Emission Spectra version 5.0. 日本電子株式会社, 2019, p.11.
- 6) M. Amman et al. Journal of Vacuum Science & Technology B. 1996, Vol.14, Issue1, p.54-62.
- 7) 山田 公ほか. 応用物理. 1997, Vol.66, No.6, p.559-568.
- 8) 三井所亜子. こべるにくす. 2015, No.43 APR, p.1-3.
- 9) 宮山卓也. Journal of the Vacuum Society of Japan. 2016, Vol.59, No.5, p.134-137.
- 10) 久保川達也ほか. 統計学. 東京大学出版会, 2016, 352p.
- 11) K. Kanaya et al. Journal of Physics D. 1971, Vol.5, No.1, p.43-58.
- 12) 副島啓義. 表面科学. 1984, Vol.5, No.3, p.351-363.

(論文)

# 鋼材中の粒界偏析微量元素定量に向けたSTEM-EDS分析における $\zeta$ 因子測定技術

山田敬子<sup>\*1</sup>・村田祐也<sup>\*1</sup>(博士(工学))・林 和志<sup>\*1</sup>(博士(工学))・原 徹<sup>\*2</sup>(博士(工学))

## Zeta-factor Determination for Quantification of Grain Boundary Segregation of Trace Elements in Steel by STEM-EDS

Keiko YAMADA · Dr. Yuya MURATA · Dr. Kazushi HAYASHI · Dr. Toru HARA

### 要旨

鉄鋼材料の機械的特性を制御するうえで、脆性破壊を引き起こす粒界偏析元素量の定量は重要である。粒界偏析元素の測定には、nmサイズの空間分解能が必要であるため、エネルギー分散型X線検出器を搭載した走査透過型電子顕微鏡が用いられることが多い。しかし、従来の定量手法では、X線の吸収を考慮に入れていないため、粒界偏析量を正確に定量することは困難である。この課題を解決すべく、近年、X線の吸収補正を加味した $\zeta$ 因子法が開発されている。本稿では、半導体微細加工技術と種々の分析手法を組み合わせた2種類の $\zeta$ 因子測定用標準試料の作製方法について検討し、得られた $\zeta$ 因子の妥当性を検証した。その結果、直接成膜法で作製したうねりを低減させた薄膜試料を用いることにより、 $\zeta$ 因子が実測可能であることを見いだした。

### Abstract

In controlling the mechanical properties of steel, it is important to quantify the amount of grain boundary segregation elements that cause brittle fracture. The measurement of grain boundary elements requires nanometer-sized spatial resolution, hence a scanning transmission electron microscope equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer is often used. The conventional quantification method, however, does not account for X-ray absorption, making it difficult to accurately quantify the amount of grain boundary segregation elements. In order to solve this problem, a zeta-factor method taking the X-ray absorption correction into account has been developed in recent years. This paper relates to two types of standard samples for  $\zeta$  factor measurement, these samples being prepared by combining semiconductor microfabrication techniques with various analytical techniques, and verifies the validity of the  $\zeta$  factor obtained. As a result, it has been found that the  $\zeta$  factor can actually be measured by using a thin film sample prepared by the direct film deposition method with reduced waviness.

### 検索用キーワード

$\zeta$ 因子法, 粒界偏析元素定量分析, 微量定量分析技術, P偏析, STEM-EDS, Cliff-Lorimer法

まえがき = 鉄鋼材料において、粒界偏析はじん性をはじめとする機械的特性に大きな影響を与えることが知られている<sup>1)~4)</sup>。このため、所望の機械的特性を持つ鋼材の実現には、粒界偏析元素の定量、ならびに精密な制御が求められる。一般に、粒界偏析元素の定量には、nmレベルの高い空間分解能が要求されるため、走査型透過電子顕微鏡(STEM)が利用されている。STEMによる材料組成の決定には、エネルギー分散型X線検出器(EDS)から得られたEDSスペクトルをもとにCliff-Lorimer法(C-L法)<sup>5)</sup>により求めることが多い。しかし、従来のC-L法では、算出される組成はあくまでもマトリックスに対する相対値である。また、発生したX線のサンプル内での吸収を考慮していないため、発生X線のエネルギーが低い軽元素の微量組成が、主要元素である鉄に吸収されることで低く見積もられるという問題がある。

このため、近年、渡辺らによりSTEM-EDSの新たな絶対的な定量手法として $\zeta$ 因子法が提案されている<sup>6)~8)</sup>。この手法では、X線の吸収を考慮した組成決定

が可能である。 $\zeta$ 因子算出には装置に依存したパラメータが含まれており、装置ごとに標準試料の測定が必要となる。過去には $\zeta$ 因子決定に適した標準試料(米国NIST(National Institute of Standards and Technology)製:SRM2063a)が市販されていたが、現在は販売が停止され入手が難しい。このため、当社では上記市販標準試料(SRM2063a)の代替として、半導体微細加工技術と種々の分析手法を組み合わせることにより鋼材中の添加元素を含む $\zeta$ 因子決定のための標準試料作製に取り組んできた。本稿では、複数の異なる手法で作製した標準試料による $\zeta$ 因子に対して、SRM2063aから求めた $\zeta$ 因子との比較を行い、その妥当性を検討した。

## 1. $\zeta$ 因子法による高精度組成分析の必要性

### 1.1 従来のC-L法との比較と $\zeta$ 因子法の必要性

粒界偏析や微小析出物等の組成分析に対しては、高い空間分解能が必要であることから、STEM-EDSが用いられる。現在広く用いられているC-L法<sup>5)</sup>はX線の強度と組成が単純に比例すると仮定した手法であり、式(1)

\*1 技術開発本部 応用物理研究所 \*2 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 技術開発・共用部門 電子顕微鏡開発ステーション

に示すk因子 ( $k_{AB}$ ) を用いてEDSスペクトル強度から組成を算出する。

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 $C_A$ と $C_B$ は元素A、Bの組成、 $I_A$ と $I_B$ はそれぞれの元素のEDSスペクトル強度である。式(1)が示すように、k因子測定には組成が既知の複合組成試料が必要になる。C-L法では測定したいサンプル中に含まれるすべての元素のk因子をあらかじめ求めておき、組成の和が1であると仮定して組成を決定する。しかし、C-L法では実際のEDS測定点の膜厚が求められないため、特性X線の吸収を考慮することができない(後述する式(3))。このため、エネルギーが低い元素の特性X線は母相の元素に吸収され、組成が低く見積られる。また、重元素であっても、他の元素との組み合わせによっては特性X線の強い吸収が起こり、正確な組成を見積もれないという問題が発生する。

### 1.2 ζ因子法の概要

この吸収の問題を解決するために、近年、渡辺らはζ因子法を開発した<sup>6)~8)</sup>。ζ因子は式(2)で定義される。

$$\rho t = \zeta_A \frac{I_A A_A}{C_A D_e} \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 $\rho$ は密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、 $t$ はA測定点の膜厚(nm)、 $I_A$ は元素AのX線強度、 $C_A$ は元素Aの組成、 $D_e$ は照射電子線量を示す。元素AのX線吸収補正係数 $A_A$ は式(3)で表される。

$$A_A = \frac{(\mu/\rho)_{sp}^A \rho t \operatorname{cosec} \alpha}{1 - \exp[-(\mu/\rho)_{sp}^A \rho t \operatorname{cosec} \alpha]} \dots\dots\dots (3)$$

$$(\mu/\rho)_{sp}^A = \sum_j ((C_j \mu/\rho)_j^A) \dots\dots\dots (4)$$

ここに、 $(\mu/\rho)_{sp}^A$ は元素Aの特性X線質量吸収係数( $\text{cm}^{-1}$ )であるが、これは式(4)に示すように、組成 $C_j$ に元素jが元素Aから発生したX線を吸収する係数を乗じ、サンプル中の全元素で足し合わせたものとなる。式(3)中の $\alpha$ はX線の取り出し角( $^\circ$ )である。これよりζ因子は膜厚、密度、組成が既知の標準試料に対するX線強度と照射電子線量の5つのパラメータの実測から求めることができる。このように、k因子はその定義式(1)より複合組成試料を必要とするが、ζ因子は定義式(2)より純元素試料を用いて決定することができる。

つぎに、ζ因子を用いた組成定量方法を示す。組成を

定量したいサンプル中の各元素のζ因子が求められていれば、EDSスペクトル強度を式(5)に代入し、式(6)を仮定することにより、ある元素jの組成 $C_j$ が求められる。

$$C_j = \frac{\zeta_j I_j A_j}{\sum_i \zeta_i I_i A_i} \dots\dots\dots (5)$$

$$\sum_i C_i = 1 \dots\dots\dots (6)$$

ここに、 $\zeta_j$ は元素jのζ因子値( $\text{kg}/\text{m}^2$ )である。

また、式(2)に組成 $C_i$ を代入することにより質量膜厚 $\rho t$ を求めることができる。このとき、吸収補正係数にも質量膜厚と組成が含まれているため、組成と質量膜厚は繰り返し収束計算により算出される。さらに、膜厚からSTEMの電子線のサンプル内での広がりを計算することもでき、これを用いて粒界過剰偏析量(atoms/ $\text{nm}^2$ )のより正確な評価が可能になる<sup>9), 10)</sup>。C-L法とζ因子法の特長を表1にまとめた。

このように、吸収補正した組成と質量膜厚が求められるζ因子法であるが、組成の定量を行う前にあらかじめ各元素のζ因子を正確に求めておく必要がある。

## 2. ζ因子測定用試料作製と測定手法

ζ因子測定には、2種類の条件で作製したスパッタリング薄膜を用いた。また、これらのサンプルを用いて求めたζ因子の妥当性を判断すべく、SRM2063aによるζ因子と比較した。

### 2.1 薄膜試料作製方法<sup>11)</sup> およびSRM2063aの概要

鉄鋼材料の主要元素であるFeとMnのζ因子測定を試みた。ζ因子は純元素試料でも実測可能なため、2種類の方法で純元素薄膜をスパッタリング成膜して、適切な標準試料作製手法を探った<sup>11)</sup>。

はじめに、「リフトオフ法」と名付けた純元素薄膜作製方法を試みた。そのフローを図1に示す。Si基板の半分にレジストを塗布してFeとMnそれぞれの純元素薄膜、または比較用にMnをFe上に積層させたMn/Fe薄膜を成膜した(図1(a), (b))。その後、レジストがある部分を切り出し(図1(c))、純元素薄膜をアセトンに浸漬してレジストを溶解させた(図1(d))。アセトンに浸漬した純元素薄膜をTEMグリッドですくい上げる(図1(e))ことによりSTEM-EDS用サンプルを作製した。Si基板に直接純元素薄膜を成膜した部分は、ζ因子決定に必要な密度、膜厚および組成測定に用いた。これにつ

表1 ζ因子法とCliff-Lorimer法の比較  
Table 1 Comparison of ζ-factor method and Cliff-Lorimer method

| ζ-factor method       |   | Cliff-Lorimer method                           |
|-----------------------|---|--|
| Absorption correction | Possible  | Impossible<br>Error serious for light elements |
| Standard sample       | Pure-element or multielement sample with known composition and thickness  | Multielement sample with known composition     |
| Results               | Composition (mass%) and mass thickness ( $\text{kg}/\text{nm}^2$ )<br>→Boundary coverage <sup>9), 10)</sup> (atoms/ $\text{nm}^2$ ) | Composition (mass%)                            |

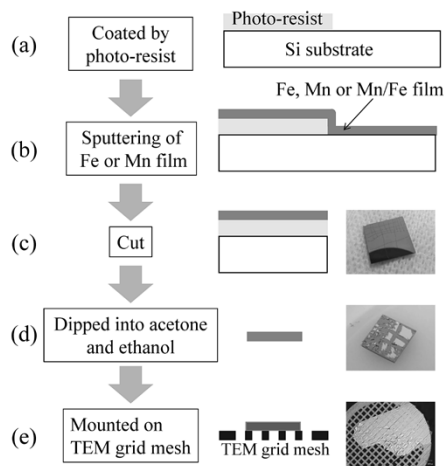


図1 リフトオフ法におけるFeとMnの純元素薄膜作製手順. 各プロセスでの断面と対応する光学顕微鏡像

Fig.1 Preparation flow of a Fe or Mn thin film by "lift-off method". Cross-section and the corresponding optical images are also shown

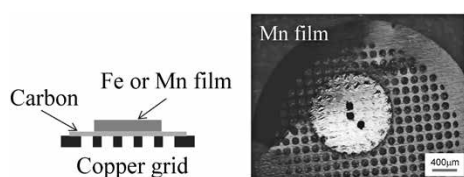


図2 直接成膜法で作製した純元素薄膜の断面模式図(左), Mn薄膜の光学顕微鏡像(右)

Fig.2 Cross sectional view of Fe or Mn thin film deposited on a TEM grid mesh with carbon-supporting film (left) and optical image of the Mn film on copper grid (right)

いては3章で詳述する。

つぎに、「直接製膜法」と名付けた純元素薄膜作製手法を試した。この方法は、図2に示すように、カーボン支持膜付きTEMグリッドに直接スパッタリング成膜する手法である。

前記2種類の手法で成膜したサンプルから求めた $\zeta$ 因子の精度を調べるために、SRM2063aに対しても $\zeta$ 因子を求めた。SRM2063aはO, Mg, Si, Ar, CaおよびFeを含むガラス状のサンプルであり、CuグリッドのC支持膜上に蒸着されている。組成は電子プローブマイクロアナライザー (EPMA), 分析電子顕微鏡, 蛍光X線分析法, 二次イオン質量分析法, 膜厚は段差計を用いて測

定されている。また、密度は膜厚, 面積, 重量から算出されている<sup>12)</sup>。

## 2.2 $\zeta$ 因子のパラメータ測定手法

純元素薄膜試料の密度はラザフォード後方散乱分光 (RBS) を用いて測定した。試料ごとの膜厚測定方法は表2中に記載した。純Feおよび純Mn薄膜の膜厚はX線反射率測定 (XRR) と段差計測定, Mn/Feの膜厚は蒸着レートから求めた。Fe K $\alpha$ とMn K $\alpha$ ピークのEDSスペクトル強度とSTEMの照射電子線量はNIMS (National Institute for Materials Science: 国立研究開発法人物質・材料研究機構) 保有のSTEM (日本電子製JEM2800, 加速電圧200 kV) にインストールされたシリコンドリフトディテクターとファラデーカップを用いてそれぞれ測定した。EDSスペクトルの取得時間は60 sに固定した。なお, SRM2063aのEDSスペクトルはNIMS保有の加速電圧300 kVの日本電子製ARM-300F GrandARM (以下, GARMという) でも測定した。

## 3. 種々の分析手法による $\zeta$ 因子測定

### 3.1 薄膜法による $\zeta$ 因子のパラメータ測定結果<sup>11)</sup>

XRRより求めた純Feおよび純Mn薄膜の膜厚, 密度, 表面粗度を表3 (a), (b) に示す。薄膜はバルク金属に比べて密度が下がる可能性がある。バルク金属の密度はFeが7.87 g/cm<sup>3</sup>, Mnが7.44 g/cm<sup>3</sup>である<sup>13)</sup>。これより, 成膜した薄膜の密度はバルク密度と近いことがわかる。また, FeとMn純元素薄膜には表面層が存在し, Mn純元素薄膜の表面粗度はFe純元素薄膜の2倍程度ある。RBS測定 (図3) より, この表面層は酸化膜と判明したが, このような10 nm以下の薄い酸化膜はFeとMnの特性X線強度に影響を与えないことが報告されている<sup>7)</sup>。

リフトオフ法によりSi基板に直接純Feおよび純Mn薄膜を成膜した試料のRBSスペクトルを図3 (a)に示す。Fe, Mn, Si (基板), O (酸化膜) のピークのみが観測されており, 予期せぬ元素の混入は起こっていないことがわかる。膜厚を100 nmに仮定した際の深さ方向のプロファイルを図3 (b), (c) に示す。表4に示すように, 表面の酸化層を除いた部分のFeおよびMnの薄膜組成はFeが93.5 $\pm$ 3.0 at%, Mnが96.2 $\pm$ 3.0 at%となった。

つぎに, 段差計で膜厚を測定したところ, Feは

表2 純元素薄膜と標準試料 (SRM2063a) より算出した $\zeta$ 因子

Table 2 Results of the calculated  $\zeta$ -factors for pure-element films and standard sample (SRM2063a)

|              | Deposition method | Sample   | Thickness measurement method | Thickness (nm) | $\zeta$ -factor (kg/m <sup>2</sup> ) | Error of the $\zeta$ -factor (kg/m <sup>2</sup> ) |
|--------------|-------------------|----------|------------------------------|----------------|--------------------------------------|---|
| $\zeta_{Fe}$ | Lift-off          | Fe       | XRR                          | 109.37         | 217.8                                | 0.6   |
|              |                   |          | Surface profiler             | 114            | 227.0                                | 4.2   |
|              | Direct deposition | Fe       | Surface profiler             | 99             | 235.9                                | 5.0   |
|              | Direct deposition | SRM2063a | Surface profiler             | 76             | 238.9                                | 5.4   |
| $\zeta_{Mn}$ | Lift-off          | Mn       | XRR                          | 116.91         | 166.4                                | 0.5   |
|              |                   |          | Surface profiler             | 127            | 180.8                                | 3.5   |
|              | Lift-off          | Mn/Fe    | Deposition rate              | 100            | 195.4                                | 4.7   |
|              | Direct deposition | Mn       | Surface profiler             | 115            | 201.5                                | 4.2   |
|              | Direct deposition | SRM2063a | Surface profiler             | 76             | 233.0                                | 5.3   |

表3 Si基板上に成膜した純Feおよび純Mn薄膜のXRRによる密度、膜厚、表面粗度測定結果

Table 3 Density, thickness and roughness of (a) the Fe film and (b) the Mn film on Si substrates obtained by XRR

| (a)           |                                 |                   |                   | (b)           |                                 |                   |                   |
|---------------|---------------------------------|-------------------|-------------------|---------------|---------------------------------|-------------------|-------------------|
|               | Density<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Thickness<br>(nm) | Roughness<br>(nm) |               | Density<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Thickness<br>(nm) | Roughness<br>(nm) |
| Surface layer | 5.00                            | 2.56              | 0.46              | Surface layer | 5.59                            | 6.71              | 2.04              |
| Fe layer      | 8.01                            | 109.37            | 0.75              | Mn layer      | 7.20                            | 116.91            | 1.50              |
| Si            | (2.33)                          | -                 | 0.80              | Si            | (2.33)                          | -                 | 0.57              |

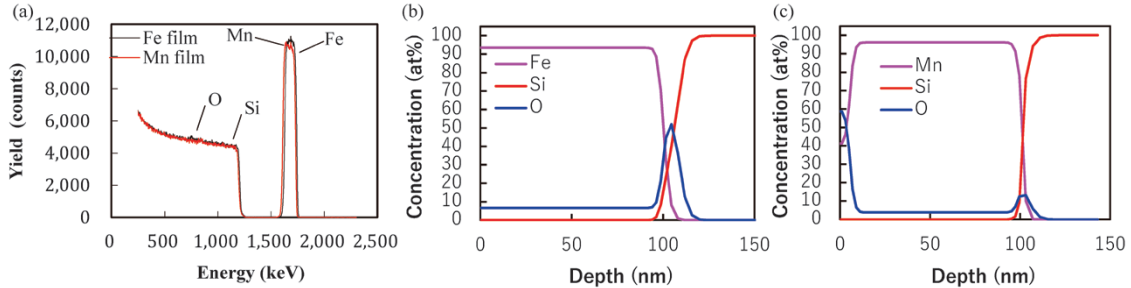


図3 (a) Fe/Si (黒線) と Mn/Si (赤線) のRBSスペクトル, (b) Fe薄膜, (c) Mn薄膜におけるRBS結果より推定した深さ-組成の関係  
Fig.3 (a) RBS results of Fe/Si (black dots) and Mn/Si (red dots), estimated film depth vs. elemental profiles of (b) Fe, O, and Si in Fe film, and (c) Mn, O, and Si in Mn film

表4 RBS測定結果から求めた表面酸化膜を除いたFe, Mn薄膜の組成 (at%)

Table 4 Composition (at%) of the Fe and Mn films

|         | Fe         | Mn         | O         |
|---------|------------|------------|-----------|
| Fe film | 93.5 ± 3.0 | -          | 6.5 ± 5.5 |
| Mn film | -          | 96.2 ± 3.0 | (3.8)     |

114 nm, Mnは127 nmとなった。MnとFeの積層薄膜 Mn/Feは蒸着レートからMn/Feの膜厚が100 nm/40 nm となるように蒸着した。

### 3.2 純元素薄膜によるζ因子の算出

3.1で測定したパラメータを式(2)に代入することにより、純元素薄膜によるζ因子を求めた。リフトオフ法と直接成膜法で作製した純元素薄膜を用いて求めたζ因子をまとめて表2に示す。ζ因子の誤差は式(7)より求めた<sup>7)</sup>。

$$\Delta\zeta_j^{cal} = \sqrt{\sum_i [\zeta_j^{cal}(\Delta q_i) - \zeta_j^{cal}]^2} \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 $\Delta q_i$ は強度、膜厚、密度、組成の誤差を示している。なお、リフトオフ法では膜厚測定手法ごとのζ因子を示している。

### 3.3 SRM2063aによるζ因子の算出

3.1の純元素薄膜に対するEDS測定と同様の条件にて、SRM2063aに対して11点のEDS測定を行った。O, Mg, Si, CaおよびFeそれぞれのKαピーク強度の平均値と既知のパラメータ(膜厚等)<sup>11)</sup>を式(2)に代入することにより、5元素のζ因子を実験的に求めた。その結果、 $\zeta_o = 152.5 \pm 23.3$ ,  $\zeta_{Mg} = 146.1 \pm 24.7$ ,  $\zeta_{Si} = 155.7 \pm 26.6$ ,  $\zeta_{Ca} = 175.1 \pm 30.2$ ,  $\zeta_{Fe} = 222.5 \pm 32.4$ となった。また、式(5)のζ因子理論値を検出効率 $\epsilon_A$ をパラメータとして実測値に対してフィッティングし、内挿または外挿することにより、原子番号5番(B)から42番(Mo)までのKα線のζ因子を算出した<sup>7)</sup>。

$$\zeta_A = \frac{M_A}{N_V Q_A \omega_A a_A [\Omega / (4\pi)] \epsilon_A} \dots\dots\dots (8)$$

ここに、 $N_V$ はアボガドロ定数 ( $\text{mol}^{-1}$ ),  $Q_A$ はイオン化断面積 ( $\text{m}^2$ ),  $\omega_A$ は蛍光収率,  $a_A$ は相対遷移確率,  $M_A$ は原子量 ( $\text{g/mol}$ ),  $\Omega$ は検出器の取り出し立体角 (sr),  $\epsilon_A$ は検出効率を示す。なお、式(8)中のイオン化断面積は文献値<sup>14)</sup>を用いた。各元素のKα線のエネルギーに対するζ因子の計算値を黒丸、実測値を白丸で図4に示す。また、表2中に、フィッティングにより算出したFeとMnのζ因子を示す。

ζ因子の誤差は標準試料の膜厚および組成の誤差にもとづく。そこで、上記で得たζ因子を用いてSRM2063aの膜厚・組成を逆算し、そのばらつきを見積もった。STEM測定にはJEM2800のほか、同様の手法でζ因子を見積もったGARMを用いた。これらのSTEMにはEDS検出器がそれぞれ二つずつ取り付けられており、各検出器によりそれぞれ11点の測定を行った。ζ因子法により見積もった各検出器の測定点ごとの膜厚とFe組成を図5に示す。図5中の四つの検出器から得た44点から求めたSRM2063aの膜厚のばらつきは $\pm 8.2$  nm, Feの組成ばらつきは $\pm 0.4$  mass%となった。今回測定したSRM2063aのカタログによると、膜厚誤差は $\pm 6.000$  nm, Feの組成誤差は $\pm 1.320$  mass%となっている。これは、今回算出した値に近い。このように、ζ因子法で算出したSRM2063aの膜厚・組成のばらつきとカタログ値の誤差が同程度であったことから、これにもとづいて計算されるζ因子誤差は妥当と考えられる。

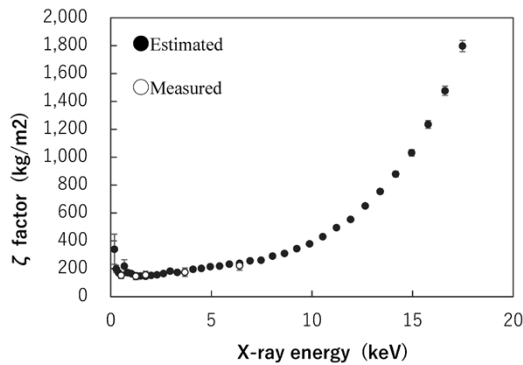


図4 K $\alpha$ 線のエネルギーとSRM2063aから求めた $z$ 因子の値の関係(白丸:実測値,黒丸:理論式でフィッティングした値)  
Fig.4  $z$  factors of K lines plotted against X-ray energy; measured values and estimated values were plotted in white and black circles, respectively

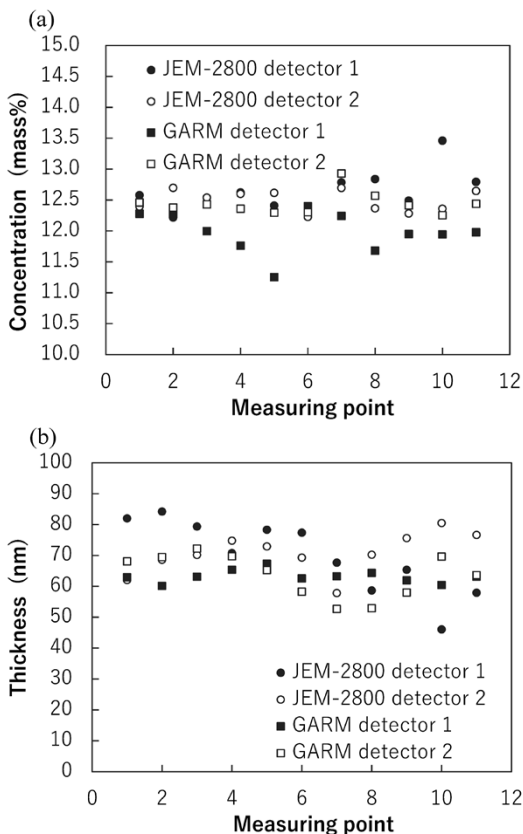


図5 4つの検出器を用いて $z$ 因子法により算出したSRM2063aの異なる位置のFe組成(a)と膜厚(b)  
Fig.5 Thickness (a) and Fe concentration (b) of SRM2063a plotted against different measuring positions by 4 detectors

#### 4. 結果と考察

純元素薄膜から求めた $z$ 因子とSRM2063aから求めた $z$ 因子を比較した。ただし、SRM2063aにはMnが含まれておらず、Mnの $z$ 因子の実測値が無いため、比較にはフィッティングから求めた $z_{Fe}$ と $z_{Mn}$ を用いた。

表2より、SRM2063aから算出したFeの $z$ 因子 $z_{Fe}$ は $238.9 \pm 5.4 \text{ kg/m}^2$ であり、リフトオフ法で成膜し段差計の膜厚測定値を採用した $227.0 \pm 4.2 \text{ kg/m}^2$ に近い。また、直接成膜法では $235.9 \pm 5.2 \text{ kg/m}^2$ となり、SRM2063aから求めた値と誤差範囲内でおおむね一致した。このため、Feの $z$ 因子は直接成膜法の純元素薄膜を標準試料

とすることにより、正確に見積もることができたと考えられる。

いっぽう、SRM2063aから算出されるMnの $z$ 因子 $z_{Mn}$ は $233.0 \pm 5.3 \text{ kg/m}^2$ であり、リフトオフ法の値より30%以上大きくなっている。これは、式(2)より、EDS測定箇所の膜厚が事前の測定値より約1.3倍厚いことを意味している。1.3倍もの膜厚の誤差が生まれた原因として、リフトオフした際に膜がうねったことが考えられる。すなわち、膜のうねりにより膜厚が大きくなる箇所が出てきたため、EDS強度が高くなり、結果として $z$ 因子の値が小さく見積もられたと推察される。そこで、Mn薄膜のうねりを抑制するために、Fe上にMnを成膜した積層膜をリフトオフ法により作製した。その結果、Mn/Fe積層膜で測定した $z$ 因子は $195.40 \pm 4.7 \text{ kg/m}^2$ となり、Mn純元素薄膜の場合よりもSRM2063aの値に近づいた。また、リフトオフ法のピックアップ時の膜のうねりを防ぐため、直接成膜法にてカーボン支持膜付きメッシュに直接Mnを蒸着したところ、 $z$ 因子は $201.5 \pm 4.2 \text{ kg/m}^2$ となり、SRM2063aと一致するには至っていないものの、より改善が見られた。

以上の結果から、純Mn薄膜ではさらなる改善が必要であるものの、純元素薄膜を $z$ 因子測定の標準試料として用いるためには、薄膜のうねりを低減することが不可欠であることがわかった。そのほか、薄膜作製が困難な硫黄やりんのような元素に対しては、市販されているEPMA等のバルク標準試料を収束イオンビームで切り出して $z$ 因子測定用試料とすることを検討している。

むすび = STEM-EDSの定量方法である $z$ 因子法に必要な $z$ 因子測定のための標準試料の作製・評価を行った。

複数の異なる方法で作製された標準試料を比較した結果、直接成膜法により作製した薄膜はうねりが小さく、従来の標準試料であるSRM2063aと同等の $z$ 因子測定が可能であることがわかった。ただし、直接成膜法によるうねりの低減が困難な元素、スパッタリング成膜できない元素の標準試料の作製については、引き続き技術確立に取り組む予定である。

$z$ 因子は、従来のC-L法では不可能だった測定点ごとの質量膜厚( $\rho t$ )が測定できるため、吸収補正した組成値およびより正確な粒界過剰偏析量(atoms/nm<sup>2</sup>)が求められる。本手法で実測した $z$ 因子を鉄鋼材料等のEDS測定に適用することにより、粒界偏析や析出物の組成定量精度が向上し、材料設計等に貢献することが期待される。

本研究は物質・材料研究機構を中核とする鉄鋼オープンプラットフォームの枠組み内で行われた。米国リーハイ大学の渡辺万三志准教授のご厚意によりSRM2063a試料を貸与、測定いただいた。

#### 参考文献

- 1) 木村 宏. 鉄と鋼. 1993, Vol.79, No.11, p.N754-N760.
- 2) 山口正剛. 日本金属学会誌. 2008, Vol.72, No.9, p.657-666.
- 3) K. Takeda et al. ISIJ international. 2008, Vol.48, No.8, p.1122-1125.



- 4) 荒木 理ほか. 鉄と鋼. 2017, Vol.103, No.8, p.491-497.
- 5) G. Cliff et al. J. Microsc. 1975, Vol.103, Issue 2, p.203-207.
- 6) E. P. Gorzkowski et al. J. Mater. Sci. 2004, Vol.39, Issue 22, p.6735-6741.
- 7) M. Watanabe et al. J. Microsc. 2006, Vol.221, Issue 2, p.89-109.
- 8) D. B. Williams et al. Transmission Electron Microscopy. 2nd edition, Springer, 2009, p.642.
- 9) U. Alber et al. Ultramicroscopy. 1997, Vol.69, Issue 2, p.105-116.
- 10) C. J. Marvel et al. Ultramicroscopy. 2019, Vol.202, p.163-172.
- 11) K. Yamada et al. e-Journal of Surface Science and Nanotechnology. 2020, Vol.18, p.94-99.
- 12) NIST. Certificate of Analysis, Standard Reference Material 2063a, Microanalysis Thin Film Mg-Si-Ca-Fe. <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/2063A.pdf>, (参照2021-01-14).
- 13) 自然科学研究機構国立天文台. 理科年表平成15年(机上版). 丸善出版, 2002, p.367.
- 14) J. H. Paterson et al. J. Microsc. 1989, Vol.154, Issue 1, p.1-17.

(論文)

# 高強度鋼のスケールおよびめっき層の高温反応挙動の その場測定

大友亮介<sup>\*1</sup>・山田遥平<sup>\*1</sup>・北原 周<sup>\*2</sup> (理学博士)

## In-situ Measurement of High-temperature Reaction Behavior of Scale and Zinc Coating Layer on High-strength Steel

Ryosuke OTOMO・Yohei YAMADA・Dr. Amane KITAHARA

### 要旨

自動車用鋼板には高強度化のために種々の元素が添加される。Si添加は鋼板の製造工程に影響を及ぼし、熱間圧延時のデスケリング不良や溶融亜鉛めっき鋼板のめっき合金化不足をはじめとする表面品質不良を発生させる。こうした不良を回避する指針を構築すべく、高温におけるスケール皮膜の組成変化と内部応力、また亜鉛めっき層と素地鋼板の合金化反応に及ぼす鋼中Siの影響を、放射光を用いた高温その場X線回折により調査した。その結果、Si添加によりFeOスケールの温度低下に伴うFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>変態と内部応力の蓄積が生じる温度域が上昇すること、さらに亜鉛めっきの合金化反応においてとくにζ相の成長とδ<sub>1k</sub>相の発生が遅延することが明らかとなった。

### Abstract

Various elements are added to automotive steel sheets to increase their strength. The addition of Si affects the manufacturing process of steel sheets and causes surface quality defects such as poor descaling during hot rolling and insufficient coating alloying of hot-dip galvanized steel sheets. To establish a guideline to avoid such defects, investigations have been carried out by high-temperature in-situ X-ray diffraction using synchrotron radiation to determine the effect of Si in steel on the composition change of scale film and internal stress at high temperature. The effect of the same on the alloying reaction between the galvanized layer and the base steel sheet has also been determined. The results have clarified that the addition of Si raises the temperature range in which Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> transformation of the scale and internal stress accumulation occur as the temperature of the FeO scale drops, and that the addition especially delays the growth of ζ phase and the generation of δ<sub>1k</sub> phase in the alloying reaction of galvanization.

### 検索用キーワード

高強度鋼, 熱間圧延, 溶融亜鉛めっき, スケール, 高温酸化皮膜, 測定技術, その場測定, 高温反応

ま え が き = 近年、排出ガス規制の強化に伴い、自動車軽量化を目的とした種々の成分元素を添加した鋼材の開発や実用化が進められている。鋼板への元素添加に伴い、圧延や焼鈍、溶融めっきなどの製造工程、あるいは部品の溶接や塗装などの利用工程の適正条件範囲が変化する。このため、厳格な製造工程管理が求められる場合が多い。とくにSiの添加は、熱間圧延工程におけるスケール剥離（はくり）不足が原因となって疵（きず）が発生する場合がある。また溶融亜鉛めっき工程においては、亜鉛めっき層と素地鋼板との合金化反応不足などの外観品質不良をもたらす。こうした高温での表面特性を制御して安定操業を実現するためには、高温における材料表面特性や反応を理解する必要がある、そのメカニズム解明には高温でのその場測定が有効である。

兵庫県にある大型放射光施設であるSpring-8にある産業用専用ビームライン（SUNBEAM, サンビーム）を活用して、当社は高温その場測定技術の開発に取り組んでいる。高強度のX線源であるシンクロトン放射光を用いることにより、時々刻々と変化する高温反応を短時間で測定することができる。また、表面皮膜と素地鋼板の界面における微小空間領域での反応挙動なども検出

できる。

本稿では、放射光を用いた高温その場X線回折法（X-ray Diffraction, 以下XRDという）によって鋼材表面のスケール内に蓄積する応力の挙動、および亜鉛めっき層と素地鋼板の界面合金化反応挙動を解析した結果について報告する。

### 1. 高温プロセスにおけるスケール中の応力挙動

鋼材の熱間製造プロセスにおいて表面に生成する酸化皮膜（スケール）は、鋼板表面の赤スケールや、スケールの剥離による押し疵などの表面品質不良の原因となる。

このため圧延時には、スケールを適切に除去する必要がある。鋼材表面品質の確保にはスケールの密着制御が不可欠であるが、スケールの密着性には鋼成分や製造条件などが影響を及ぼすことが知られている。とくにSiが添加されている場合は、スケール／鋼界面にそれらの元素の濃化層が形成されるため密着性が向上する<sup>1)</sup>など、顕著な影響が発生する。

いっぽう、高温プロセスにおけるスケールの剥離は、加えられる応力（圧延荷重）が界面の密着強度を超える

<sup>\*1</sup> 技術開発本部 材料研究所 <sup>\*2</sup> (株)コベルコ科研 材料ソリューション事業部 応用物理技術部

場合に発生する。このため、高温でのスケール密着性を制御するためには、密着力そのものだけでなく高温におけるスケール中の応力挙動を明らかにする必要がある。

しかし、鋼材の冷却時には、スケールと素地鋼との熱膨張係数の差に伴う応力の発生に加えて、スケール組織の変態が生じることが知られている。このため、スケール中の応力は冷却工程において複雑に変化すると推定される。

そこで本稿では、高温XRDによってスケール内部に蓄積する応力のその場測定を行い、スケール中の応力の冷却中における変化、および鋼中にSiが添加された場合の影響を解析した。

## 1.1 実験方法

### 1.1.1 供試材

99.9%純鉄材（以下、純鉄材という）、およびFe-1.0 wt%Si合金材（以下、Fe-1.0%Si材という）を15×15×0.5 mmに切断加工後、表面を鏡面研磨して供試材とした。

### 1.1.2 冷却工程においてスケール内に発生する応力の測定実験

熱間圧延時のスケールの剥離挙動を模擬するため、試料を900℃に加熱してスケールを生成させたのち、冷却させる過程での応力測定を行った。高温装置（Anton Paar製DHS1100）を用い、温度変化中に試料が反らないように平坦なセラミック試料台に固定した。昇温および冷却中はAr雰囲気中に保ちつつ、高温装置のヒータ部に組み込まれた熱電対温度によって温度制御を行った。

まず、装置内が900℃に達した後、空気ガスを流して15秒間酸化させることによってスケールを生成させた。つづいて、雰囲気ガスをArに置換し、装置内の温度を酸化温度の900℃から室温まで下げながら100℃ごとにスケール内に生じている応力を測定した。X線は入射エネルギー $E=20$  keV、入射スリットサイズ $0.3 \times 0.3$  mmとした。応力測定は2次元検出器PILATUS 100Kを設置して、側傾法にて測定した。検出器は $2\theta=26^\circ$ に固定し、 $2\theta=23^\circ\sim 29^\circ$ の範囲で複数の回折が同時観察できるカメラ長（約800 mm）にした。

また、生成したスケール性状を確認するため、冷却実験後に走査型電子顕微鏡によりスケールの断面観察を行った。

## 1.2 実験結果と考察

### 1.2.1 冷却実験後のスケール形態

実験後の試料のスケール断面観察結果を図1に示す。純鉄材では、緻密な構造で厚さが17  $\mu\text{m}$ のスケールが生成されていた。スケール内部には明度のコントラストが生じており、その大部分をFeOが占め、表層および素地との界面に $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が生じている。いっぽう、Fe-1.0%Si材では、スケール厚さは1.1  $\mu\text{m}$ の薄層構造であり、純鉄材と同様に主としてFeOおよび $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の2相からなる。また、地鉄の表面近傍にはSiの選択酸化物と思われる酸化物が形成されていた。

### 1.2.2 冷却過程でのスケール内の応力測定

純鉄材およびFe-1.0%Si材におけるスケール応力測定

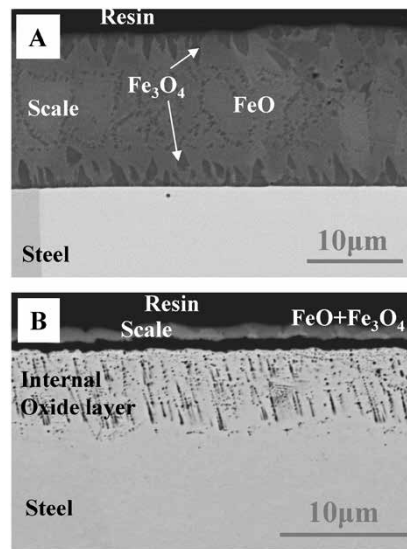


図1 スケールの断面SEM像（A：純鉄、B：Fe-1.0 wt%Si）  
Fig.1 Cross-sectional SEM images of scale (A: pure Fe, B: Fe-1.0 wt%Si)

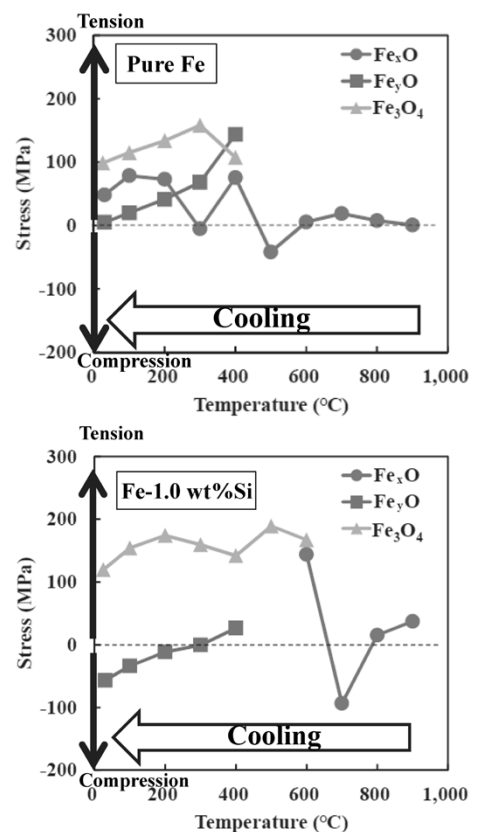


図2 スケール応力測定結果  
Fig.2 Measurement results of stress in scale

結果を図2に示す。ここで、FeOは厳密にはFeとOの比率が1：1ではなく、Oに対してFeが不足している酸化物である<sup>2)</sup>。また、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ への相変態に伴ってFeO中のFe濃度が増加する反応が起こることが報告されている<sup>3)</sup>。今回の測定においてもFeOは2種類のピークが認められており、Fe濃度の低いものを $\text{Fe}_x\text{O}$ 、Fe濃度の高いものを $\text{Fe}_y\text{O}$ と図2中に表記した。

まず、純鉄材上のスケール内の応力挙動について述べる。純鉄では初期に $\text{Fe}_x\text{O}$ が生成し、応力は900~600℃ではほとんど変化せず、600~500℃で圧縮方向に応力が推移した（図2上図）。 $\text{FeO}$ は700℃以上では延性を示

すことが報告されており<sup>4)</sup>、700℃以上ではスケールが塑性変形したため応力がほとんど発生しなかったと考えられる。600℃より温度が下がると延性が失われ、鋼とスケールの熱膨張差に起因する熱応力により圧縮方向の応力が蓄積したと推定される。さらに400℃以下に下がると相変態が進行して $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\text{Fe}_x\text{O}$ が生成しており、いずれも引張応力を示した。600~400℃付近の温度域では、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の熱膨張係数はFeよりも大きいことが報告されており<sup>5)</sup>、引張応力が発生したと考えられる。また同時に $\text{Fe}_x\text{O}$ も応力が引張方向に推移していた。400℃以下では $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Fe}_x\text{O}$ ともに、ばらつきはあるものの温度降下に伴って応力は圧縮（引張応力が低減する）方向に推移している。これは400℃以下で $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\text{Fe}_x\text{O}$ の熱膨張係数が鉄より小さくなるために、温度低下に伴って引張応力が緩和したと考えられる。

つぎに、Fe-1.0%Si材上のスケール内の応力挙動について述べる。900℃からの冷却に伴って $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が生成すること、および各相の応力変化の定性的な傾向は純鉄材と同様であった（図2下図）。ただし純鉄とは異なり、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が700~600℃で生成した。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ は一般的に、570℃以下で安定となって相変態が進行することが知られている<sup>6)</sup>。しかしながら、今回600℃以上で発生した理由として以下のように推定される。すなわち、Si添加鋼での酸化挙動として、素地鋼からスケール中へのFeイオンの拡散が $\text{SiO}_2$ や $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ によって阻害される。その結果、Oイオンの拡散が支配的になり、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ や $\text{Fe}_2\text{O}_3$ といった高次酸化物が形成されやすくなると考えられる<sup>7)</sup>。本実験において900℃でのスケール生成時に両試料とも $\text{Fe}_3\text{O}_4$ は生成していなかったが、Fe-1.0%Si材の方がスケールへのFe供給が少なく、 $\text{Fe}_x\text{O}$ の組成がO過剰なものとなっている可能性がある。図3に示した状態図<sup>8)</sup>において、FeO単相域は560℃以上の温度域で組成幅を持

つが、 $\text{FeO}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ の2相域との境界温度はO濃度が高いほど高温になるため、冷却過程においてFe-1.0%Si材の方が高い温度で $\text{FeO}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ の2相域に入り、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が生成した可能性がある。

500℃以下では純鉄材と異なり、 $\text{Fe}_x\text{O}$ は消失し、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\text{Fe}_y\text{O}$ のみとなった。相変態はスケール内部でのFeイオンの拡散によって生じることから、純鉄材に比べてスケールが薄いFe-1.0%Si材では変態が短時間で完了して $\text{Fe}_x\text{O}$ が消失したと考えられる。

なお、X線回折結果からは $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ のピークが認められたものの、図1の断面写真でも皮膜の形成が認められなかったように微量であり応力解析はできなかった。

以上のように、放射光を用いた高温XRDにより、高温からの冷却工程におけるスケールの変態および応力挙動と鋼中Siの影響を調査した結果、Siを添加することによって冷却時に生じるスケール中FeOの $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 変態、および変態と連動してスケール内に応力が発生する温度域が変化（高温化）することが明らかとなった。このような挙動とSiによる界面密着力強化の作用の兼ね合いにより、Si添加鋼の熱間でのスケール剥離挙動が決まると考えられる。

## 2. 亜鉛めっき層と素地鋼板との合金化反応挙動

自動車向け合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、亜鉛めっき層と素地鋼板との合金化熱処理が施される。これは、プレス成形時のめっき加工特性（耐パウダリング、耐フレーキング）や組み立て時の溶接性を確保するために適正なめっき組成とするためである。高強度化を目的に鋼中にSiが添加されると、亜鉛めっきと素地鋼板との間での合金化反応が不足する場合がある<sup>9)</sup>。このため、亜鉛めっき層と素地鋼板との合金化反応に対してSiが及ぼす影響のメカニズムの解明が必須となっている。

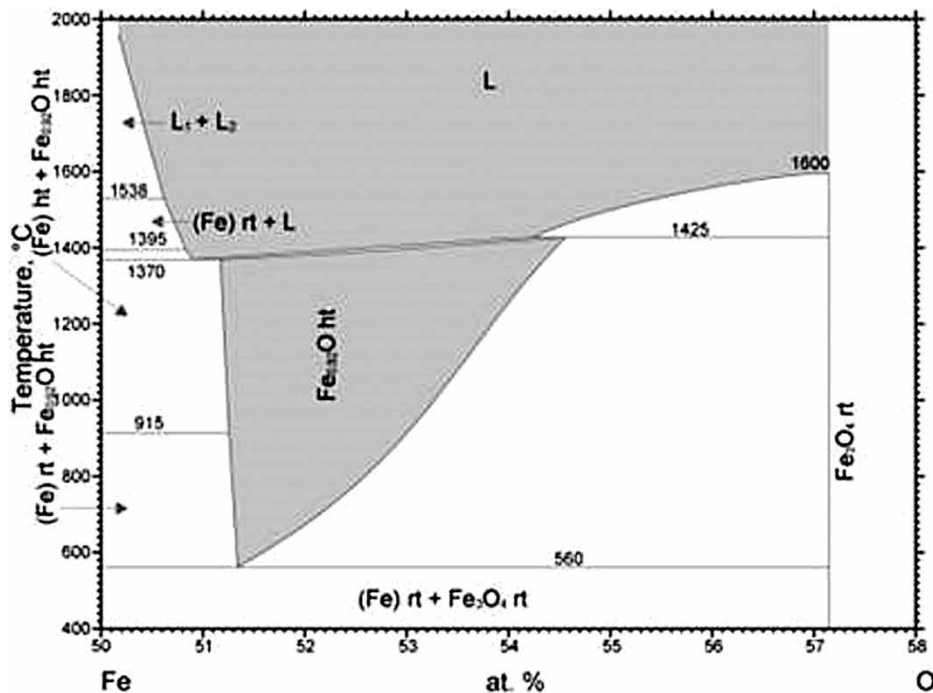


図3 Fe-O系状態図<sup>8)</sup>  
Fig.3 Phase diagram for Fe-O system<sup>8)</sup>

亜鉛-鉄合金相として、亜鉛濃度が高い順に $\zeta$  ( $Zn_{13}Fe$ ) や  $\delta_1$  ( $FeZn_7$ ),  $\Gamma_1$  ( $Zn_{40}Fe_{11}$ ),  $\Gamma$  ( $Zn_{10}Fe_3$ ) などが知られており、めっき層と素地鋼板の合金化反応が進行することでより鉄濃度が高い相が生成する。また、溶融亜鉛めっき処理においては、亜鉛めっき浴中に添加されたAlが作用して亜鉛-地鉄界面に $Fe_2Al_5$ 層が生成して合金化反応が抑制される。鋼中に添加されたSiによる溶融めっきの合金化遅延についてはこれまでに数多くの報告がある。メカニズムとして従来は、溶融亜鉛めっき特有のめっき界面の $Fe_2Al_5$ 層をSiが安定化するという仮説のほか、焼鈍時にSi酸化物が生成して合金化を阻害するという仮説、さらには合金 $\delta$ 相中のFe拡散をSiが阻害するという仮説などが提唱されている<sup>10)</sup>。しかしながら、めっき前の熱処理中にSiが少なからず酸化されている可能性があり、その作用メカニズムの詳細は多くの報告では不明な点が多い。

そこで当社は、亜鉛-鉄合金化反応に及ぼす固溶Si、および意図的にSiを酸化させた場合の影響を調査した。調査には純鉄、および純鉄にSiを添加した素材に電気亜鉛めっき処理を行った試料を用いた。またこの調査は、溶融亜鉛めっき処理においてめっき前の焼鈍時にSiが少なからず酸化される影響、および亜鉛めっき中のAlの反応で生成する $Fe_2Al_5$ 層の影響を排除した条件で行った。さらに、放射光を用いたXRDによって高温その場測定を行うことにより、めっき層/地鉄界面のごく微量の合金相の生成を検出し、反応挙動を明らかにすることを試みた。本章ではその概要を述べる。

## 2.1 実験方法

### 2.1.1 供試材

1.1節で述べた実験と同じ2種類の供試材（純鉄材およびFe-1.0%Si材）を15×10×0.5 mmに切断加工後、表面を鏡面研磨して実験に用いた。Fe-1.0%Si材は、固溶Siの影響を調査するための研磨したままの試料に加えて、表面のSiの酸化状態を変えるために熱処理を行った試料の2種類を用意した。熱処理は、3% $H_2-N_2$ 、露点-8℃の雰囲気中で800℃120秒保持の条件で実施した。熱処理後の断面SEM像を図4に示す。Siは鋼の内部で選択的に酸化されているが、最表面に膜状の酸化物が形成されている様子は見られない。

これらの材料に対して電気亜鉛めっき層を形成し、表1に示した試料（EG1, EG2, EG3）を得た。電気亜鉛めっきの付着量はめっき前後の重量測定によって求めた。ほぼ同一の付着量が得られたことから、これらの試料を加熱した時に進行する合金反応（亜鉛-鉄合金各相の生成・消失）を比較することにより、添加されたSiの影響を評価できると考えられる。

### 2.1.2 めっき合金化処理と高温XRDによるその場測定

表1に示した試料に450℃で加熱処理を行うことにより、めっきと素地との合金化反応を進行させた。加熱装置としてAnton Paar製DHS1100を用い、鋼板を平坦なセラミック試料台に固定して、温度変化中に極力反らないようにした。加熱パターンは、昇温速度を5℃/sとし、450℃に到達した時点から600秒間保持した後に空冷し

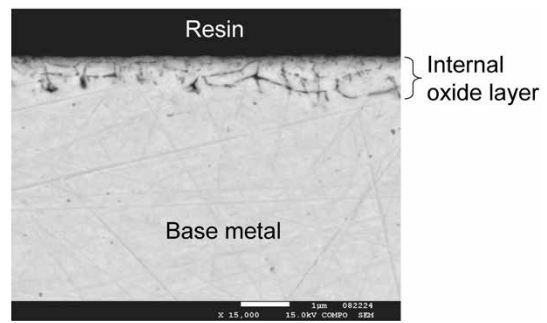


図4 熱処理後のFe-1.0 wt%Si材断面のSEM像  
Fig.4 Cross-sectional SEM image of Fe-1.0 wt%Si after heat treatment

表1 試料  
Table 1 Sample materials

| Symbol | Base material                 | Plating weight (g/m <sup>2</sup> ) |
|--------|-------------------------------|------------------------------------|
| EG1    | Pure iron                     | 104                                |
| EG2    | Fe-1.0 wt%Si (as polished)    | 106                                |
| EG3    | Fe-1.0 wt%Si (heat treatment) | 103                                |

た。その間、ガス雰囲気としてArを流し続けた。温度制御は高温装置ヒータ部に組み込まれた熱電対温度で行った。また、温度300℃以上ではヒータ部に組み込まれた熱電対温度と試料表面温度の差が2℃以下であることを事前に確認している。

合金化熱処理の間、高温XRDによってめっき組成を測定した。X線は入射エネルギー20 keV、入射スリットサイズ0.1×0.1 mmとし、測定は2次元検出器PILATUS 100Kを用いた。検出器は $2\theta = 17^\circ$ に固定して $2\theta = 10.3^\circ \sim 23.5^\circ$ の範囲とし、0.4秒露光、0.5秒間隔で測定を行った。

## 2.2 実験結果と考察

### 2.2.1 めっき形態

合金化処理後の各試料の断面SEM像を図5に示す。また、断面観察時に実施したSEM-EDX点分析による化学組成を表2に示す。EG1（純鉄材）およびEG3（Fe-1.0%Si材熱処理後）では、めっき層が上層（ $\delta_1$ 相と推定される：測定点No.1, No.4：Fe濃度10~12%程度）と下層（ $\Gamma$ 相と推定される：測定点No.2, No.5：Fe濃度25.7~25.8%）が存在する。これに対して、EG2（Fe-1.0%Si熱処理なし）では $\delta_1$ 相単相のみが確認された。これらの結果から、EG2に含まれる固溶Siによって合金化反応の進行が阻害されていることが分かる。また、EG3は、素地表面に存在していた選択酸化物をめっき層内部に取り込んだ形で層合金層が形成されている。

### 2.2.2 亜鉛めっきと素地鋼板の合金化挙動

合金化処理の温度履歴およびEG1のXRDプロファイルの例をそれぞれ図6、図7に示す。XRDデータベースとしてICDD-PDF4を参照し、温度変化に伴うピークシフトを考慮して合金相 $\zeta$ ,  $\delta_{1k}$ ,  $\Gamma$ を図7のように同定した。各相の定量評価を行うにあたり、他のピークとの重なりが少ないピークとして図7(a)：経過時間75秒時点に見られる $22.9^\circ$ の $\zeta$ 相、および同図(b)：経過時間250秒時点に見られる $16.0^\circ$ の $\delta_{1k}$ 相および $20.1^\circ$ の $\Gamma$ 相を選定した。

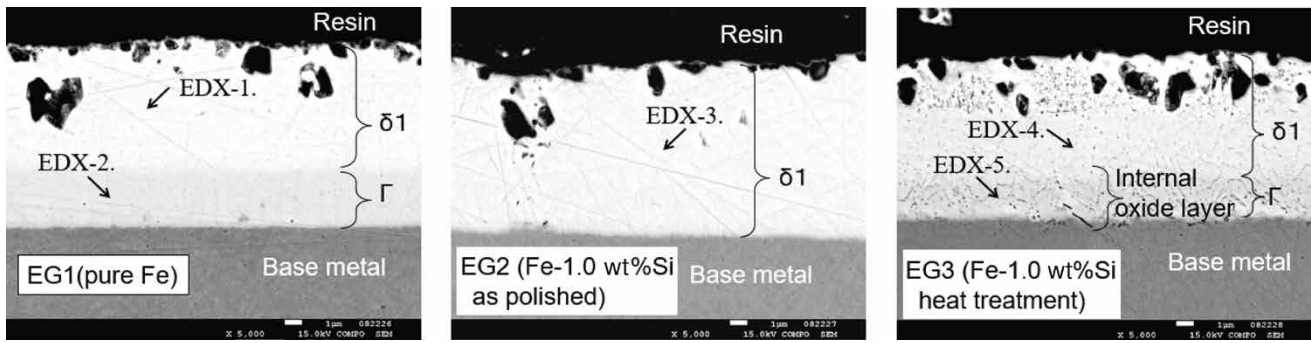


図5 合金化処理後のめっき層断面SEM像  
Fig.5 Cross-sectional SEM images of plating layer after alloying treatment

表2 めっき層の化学組成 (wt%)  
Table 2 Chemical composition of plating layers (wt%)

| Element | EDX measured point |             |      |      |             |
|---------|--------------------|-------------|------|------|-------------|
|         | EG1                |             | EG2  | EG3  |             |
|         | No.1               | No.2        | No.3 | No.4 | No.5        |
| C       | 4.7                | 4.5         | 4.8  | 4.4  | 4.4         |
| O       | 0.6                | 0.3         | 0.6  | 0.6  | 0.5         |
| Fe      | 11.1               | <b>25.8</b> | 10.1 | 12.0 | <b>25.7</b> |
| Zn      | 83.6               | 69.4        | 84.5 | 83.0 | 69.4        |

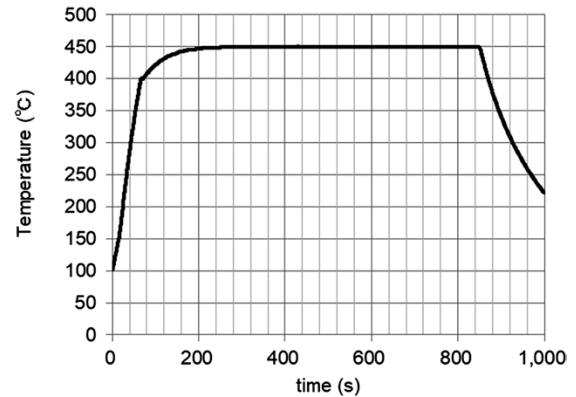


図6 合金化処理の温度履歴  
Fig.6 Temperature history of alloying treatment

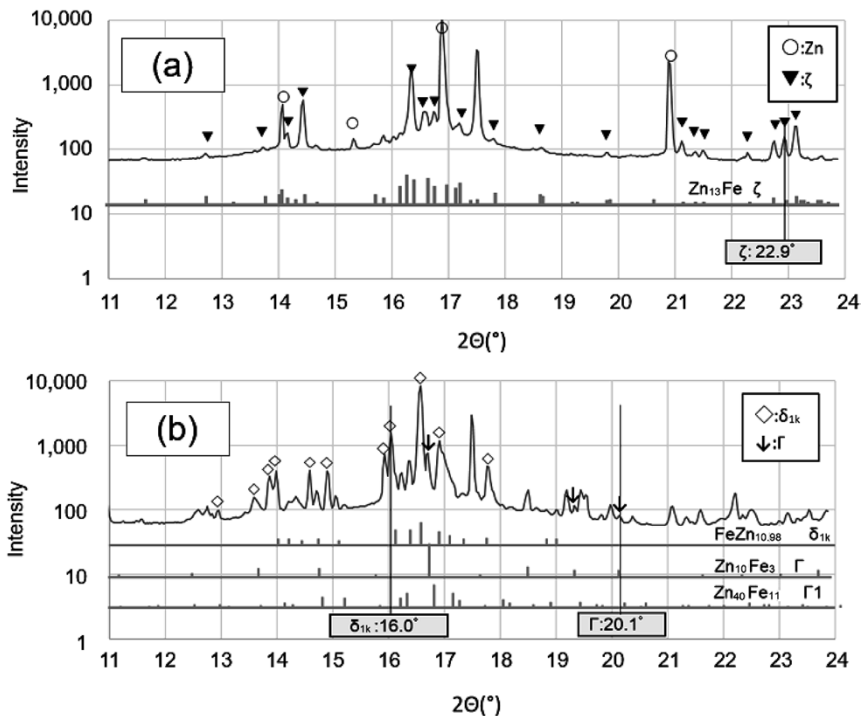


図7 EG1 (純鉄材) の合金化熱処理中のXRDパターン ((a) 75秒時点, (b) 250秒時点)  
Fig.7 XRD pattern of EG1 (pure Fe material) during alloying heat treatment ((a) at 75 seconds, and (b) at 250 seconds)

これらの合金相のピーク強度について、EG1, EG2, EG3それぞれの時間変化を図8に示す。まずζ相の発生はEG1, EG2, EG3でほぼ同じであり、加熱開始後55秒、温度350°Cの時点であり、固体の亜鉛層から発生している。その後のζ相の成長（ピーク強度の増加）はEG1とEG3はほぼ同時挙動を示し、また同時にピークアウトして消失している。いっぽうでEG2はζ相の成長

が遅く、またピークアウトと消失タイミングも遅くなっている。

つぎに $\delta_{1k}$ 相については、発生タイミングは各試料においてζ相のピークアウトと一致しており、EG2だけが他の2試料と比べて遅い。 $\delta_{1k}$ 相のピークは実験中消失することはなかった。

Γ相はピーク強度が微弱であり、定量評価は困難であ

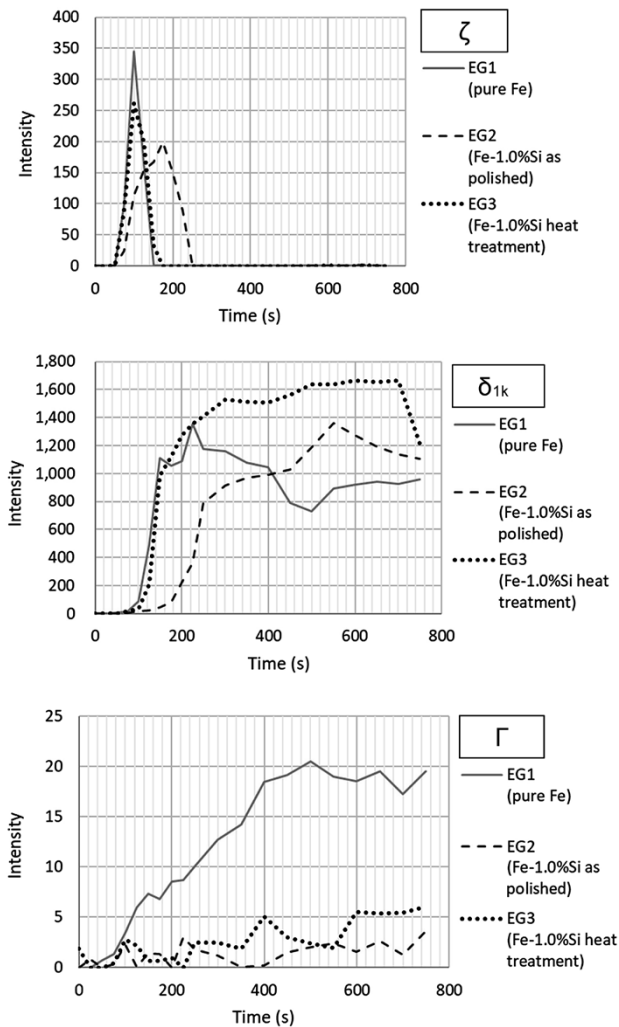


図8 合金相 $\zeta$ ,  $\delta_{1k}$ ,  $\Gamma$ の回折強度の時間変化

Fig.8 Time variation of diffraction intensity of alloy phases  $\zeta$ ,  $\delta_{1k}$ , and  $\Gamma$

った。しかしながらピークは存在しており、おおむね $\delta_{1k}$ 相の発生と同時に発生しているように見受けられる結果となった。

以上のように、 $\Gamma$ 相については不明な点が多いが、 $\zeta$ 相と $\delta_{1k}$ 相の挙動としてはEG1(純鉄材)とEG3(Siを内部酸化させたFe-1.0%Si材)が類似の挙動を示し、EG2(Fe-1.0%Si材の研磨ま:素地にSiが固溶した状態)だけが $\zeta$ 相の成長と消失および $\delta_{1k}$ 相の発生が遅延する結果となった。その考察を以下に述べる。

EG1とEG2とでは $\zeta$ 相の発生タイミングに大きな違いがないことから、固溶Siは $\zeta$ 相の生成には関与していないと考えられる。これは、 $\zeta$ 相の生成は固体Zn相中へのFe拡散によって生じているが、めっき層そのものであるZn相は試料EG1~EG3で違いがなく、0.5%程度の微量のFeの存在下で直ちに $\zeta$ 相の生成が起こるためと推定される。いっぽう、 $\zeta$ 相の成長は $\zeta$ 相とZn相の界面で進行するため $\zeta$ 相中のFeの外方拡散が必要であり、EG2では $\zeta$ 相中のSiによって拡散が阻害されたと推定される。また、 $\delta_{1k}$ 相の発生タイミングは $\zeta$ 相のピ

ークアウトと同時であり、 $\zeta$ 相中のFe濃度が一定以上になることによって $\delta_{1k}$ 相に変態したと考えられる。EG2では $\zeta$ 相中のFe拡散が阻害された結果、 $\zeta$ 相の素地Feとの界面近傍のFe濃度が高くなる可能性があり、加えて $\delta_{1k}$ 相発生がEG1やEG3よりも遅いタイミングであることを踏まえると、 $\delta_{1k}$ 相の発生に必要な $\zeta$ 相中のFe濃度が固溶Siによって高濃度側にシフトしたと推定される。この推定はFe-Zn-Si3元系計算状態図<sup>11)</sup>の傾向と一致する。

いっぽう、EG3のようにSiを地鉄内部で酸化させた場合には、 $\zeta$ 相の発生、消失と $\delta_{1k}$ 相の発生の遅延は起こらないことが分かった。溶融亜鉛めっきにおいて酸化されたSiが合金化を遅延させることが報告されているが<sup>10)</sup>、本実験ではめっき前の断面観察(図4)で示したように、めっき層中へのFe拡散阻害作用をもたらす膜状のSi酸化物が素地金属表面に生成していないため、合金化への影響が生じなかったものと推定される。

以上のように、電気亜鉛めっきを用いることにより、溶融めっき実験のめっき前焼鈍時に意図せず生じるSiの酸化の影響を排除した系に対して、放射光を用いた高温XRDによって亜鉛と鉄の合金化反応挙動を高精度に調査した。この結果、地鉄中の固溶Siが $\zeta$ 相中のFe拡散を阻害してその成長を遅延させること、また $\delta_{1k}$ 相の生成も遅延することが明らかとなった。このような基礎的な挙動をさらに解明することにより、高強度亜鉛めっき鋼板の優れた特性を安定的に確保できる指針が得られるものと考えられる。

むすび=自動車骨格部品への高強度鋼板の適用拡大を受け、鋼材に種々の成分元素を添加することによって表面品質を確保するための技術的難易度は年々高まっている。本実験において活用したような高温におけるその場測定技術を今後さらに高度化していくことにより、各種材料成分に応じたスケール剥離制御や溶融めっき反応制御をはじめとする高温表面反応プロセスの制御技術を獲得し、高強度鋼の安定生産体制を強化していく。

#### 参考文献

- 1) T. Wada et al. CAMP-ISIJ. 1998, Vol.1, p.1875.
- 2) N. Birks et al. 金属の高温酸化入門, 丸善出版, 1988, p.76-79.
- 3) H. Tanei et al. ISIJ International. 2017, Vol.57, p.506-510.
- 4) 日高康善ほか. 材料とプロセス. 2000, Vol.13, p.1099.
- 5) K. Sasaki et al. Materials Transactions. 2020, Vol.61, p.136-141.
- 6) 多根井寛志ほか. 新日鉄住金技報. 2015, 第401号, p.91-95.
- 7) 武田実佳子. 鉄鋼材料製造過程に生成するスケール性状と高温物性に関する研究. 大阪大学. 2010, 博士論文, p.44-65.
- 8) 国立研究開発法人物質・材料研究機構. AtomWork. <http://crystdb.nims.go.jp> (参照 2020-12-14)
- 9) 櫻井理孝ほか. CAMP-ISIJ. 1996, Vol.9, p.513.
- 10) T. Yasui et al. Proc. of Galvatech'07. 2007, p.493-498.
- 11) 高田尚記ほか. 鉄と鋼. 2019, Vol.105, No.7, p.675.

(論文)

# 高炭素鋼線材の用途高度化に向けた微細TiN介在物評価技術

杉谷 崇\*<sup>1</sup>・竹田敦彦\*<sup>2</sup>・酒道武浩\*<sup>2</sup>・太田裕己\*<sup>3</sup>(博士(工学))・島本正樹\*<sup>4</sup>・武田佳紀\*<sup>5</sup>

## Technology of Evaluating Minute TiN Inclusions in High-carbon Steel Wire Rod for Advanced Applications

Takashi SUGITANI・Atsuhiko TAKEDA・Takehiro SHUDO・Dr. Hiroki OTA・Masaki SHIMAMOTO・Yoshiki TAKEDA

### 要旨

細径に加工される高炭素鋼線材では、その伸線加工工程における介在物を起点とした断線の抑制が課題である。従来は主にアルミナ介在物を起点として断線していたが、製品径の細径化に伴い、アルミナよりも微細な窒化チタン（以下、TiNという）を起点とした断線が新たに顕在化した。TiNの抑制策の検討とその効果検証には、鋼材中の微量溶存Ti濃度の分析技術や、TiN介在物の個数評価技術が必要となる。本稿では、当社グループが保有する二次イオン質量分析装置を用いた溶存Ti濃度定量方法、化学抽出法を応用して新たに開発した微量TiN粒子個数の評価技術について述べた上で、TiN粒子個数と断線頻度との相関性から極細線の品質の予測が可能となった結果についても言及する。

### Abstract

In high-carbon steel wire rod to be drawn into fine diameters, it is necessary to suppress breakage caused by inclusions during the wire drawing process. In the past, breakage in high carbon steel wires was mainly due to alumina inclusions. However, with the higher reduction in the diameter of wires, breakage started from titanium nitride (hereinafter referred to as TiN), which is more minute than alumina, has become remarkable. To study the means for suppressing TiN and to verify their effects, it is necessary to establish both a technique to analyze the ultra-low Ti concentration dissolved in steel and a technique to evaluate the number of TiN inclusions. This paper describes a method for quantifying dissolved Ti concentration using a secondary ion mass spectrometer owned by the Kobelco Group and a technique for evaluating the number of TiN particles, which has been newly developed by applying a chemical extraction method. This paper also describes how the correlation between the number of TiN particles and the frequency of wire breakage has made it possible to predict the quality of extra fine wires.

### 検索用キーワード

窒化チタン, 介在物, 非金属介在物, 高炭素鋼線材, 極細線, 溶存Ti, 化学抽出法, 断線, 伸線加工, 介在物評価, 二次イオン質量分析装置

まえがき = 高炭素鋼線材は適正な熱処理と冷間伸線加工により高強度化することが可能である。このため、橋梁用重鉛めっき鋼線やPC鋼線、ワイヤロープなど社会基盤を支える資材のほか、スチールコードやビードワイヤなどのタイヤ補強用材料として用いられてきた。最近は用途拡大が進み、シリコンインゴットからシリコンウェーハを切り出す切断材料としても利用されている。

このような用途拡大とともに製品線径はますます細径化している。とくに、シリコンインゴットの切断材料に対しては、切り代の極少化の観点から50~130 μmの極細線が求められている。従来、製造の最終工程である伸線加工において、30~50 μmのアルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) などの非金属介在物（以下、介在物という）が極細線中に存在すると、その介在物を起点とする断線を誘発することが知られていた<sup>1)</sup>。しかしながら最近の細径化の進展により、これまでは起点とはならなかった5~20 μmの窒化チタン（以下、TiNという）を起点とする断線が生じることが分かってきた（図1）。アルミナ系介在物と同様に、TiNを起点とする断線も伸線加工の生産性を低下させる。このため、鋼中でのTiNの生成は可能な限り抑制

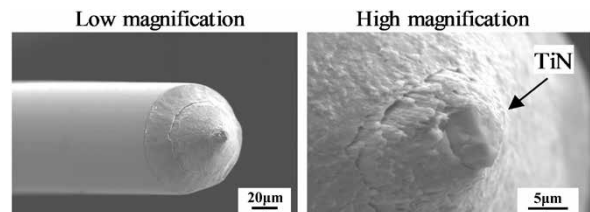


図1 窒化チタンを起点とする極細線の断線破面  
Fig.1 Fracture surface of extra fine wire starting from TiN

する必要がある。

TiNの生成条件や抑制手段を検討するためには、鋼中の溶存Ti濃度やTiN個数の定量分析が必要である。とくに、溶存Ti濃度が極微量の場合には定量精度の確保が課題となる。そこで本稿では、断線の起点となるTiNの生成を抑制するための臨界Ti濃度の推定結果を述べる。また、高精度の定量分析手段として、当社グループが保有する二次イオン質量分析装置を用いた溶存Ti濃度定量方法、および今回新たに開発した微量TiN粒子個数の定量評価技術について紹介する。さらに、実機で製造した高炭素鋼線材の断線試験を行い、TiN粒子個数との相関性からTiN起点の断線頻度の予測が可能となった

\*<sup>1</sup> 鉄鋼アルミ事業部門 技術開発センター 製鋼開発部 \*<sup>2</sup> 鉄鋼アルミ事業部門 技術開発センター 線材条鋼開発部  
\*<sup>3</sup> 鉄鋼アルミ事業部門 技術開発センター 製鋼開発部 (現 鉄鋼アルミ事業部門 加古川製鉄所 製鋼部)  
\*<sup>4</sup> 技術開発本部 材料研究所 (現 事業開発部) \*<sup>5</sup> ㈱コベルコ科研 高砂事業所 化学分析センター



結果についても報告する。

## 1. 鋼中におけるTiNの生成メカニズムと臨界Ti濃度の推定

鋼材中の介在物は、溶鋼と接する耐火物やスラグから混入する外来系と、鋼中に溶存する成分の化学反応によって生成する内生系とに大別される。外来系介在物は、その発生機構から酸化物が主体でかつ比較的粗大である。このため、断線起点となるTiNは内生系と考えられ、その抑制には生成メカニズムの解明が必要である。

そこでまず、製鋼プロセスにおける溶鋼中の溶存TiとNとの反応によって、鋼中のTiNが晶出する可能性について検討した。溶存TiとNとの反応によってTiNが生成する場合のTiN溶解度積は式(1)で表される<sup>2)</sup>。

$$\log[\text{Ti}]_L[\text{N}]_L = -14,000/T + 4.70 \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 $[\text{Ti}]_L$ : 溶鋼中のTi濃度 (mass%)

$[\text{N}]_L$ : 溶鋼中のN濃度 (mass%)

$T$ : 溶鋼温度 (K)

当社の一般的な高炭素鋼線材について、各製鋼工程で実測した全Tiと全Nの濃度積範囲を図2に示す。全Tiおよび全Nの濃度はそれぞれJIS G 1258, JIS G 1228に準じて測定した。ただし、全Ti濃度はいずれも定量下限未満であったため、定量下限値に等しい10 ppmと仮定して全Tiと全Nとの濃度積を計算した。またTi濃度を10 ppm, N濃度を測定実績の最大値を使用して式(1)で算出したTiN溶解度積も合わせて図示した。

式(1)の左辺が右辺を上回った場合、すなわち図2においてTiとNの濃度積がTiN溶解度積より上位に位置する場合にTiNが生成する。Ti濃度には実態よりも高い値を用いたにもかかわらず、TiとNの濃度積実績範囲はいずれの温度域においても溶解度積曲線を下回っている。したがって、図2から判断する限り、平衡計算上TiNは生成し得ない。

鋼材中のTiNは、鑄造工程以降の熱処理によって析出する可能性もある。しかし、固相拡散で生じる析出TiNは粒子径が極めて小さく、一般的にはサブミクロンオーダーであり<sup>3)</sup>、本稿で評価対象としている5~20 μm程度の断線起点TiNとはサイズが一致しない。

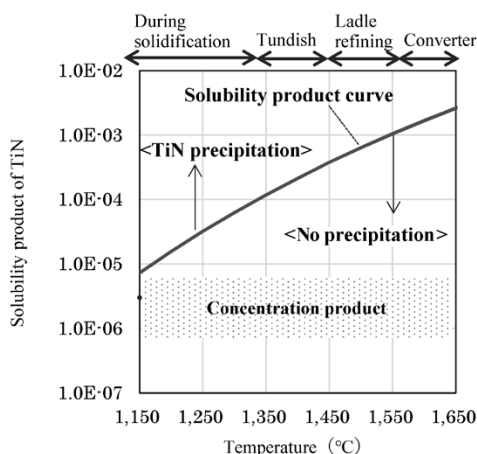


図2 溶鋼温度とTiN溶解度積の関係<sup>2)</sup>

Fig.2 Relation between temperature and solubility product of TiN in molten steel<sup>2)</sup>

以上から、断線起点TiNは凝固時の温度低下に伴う溶質濃化、すなわち偏析によって局部的に溶解度積を上回ったことにより生成すると推定した。そこで、偏析によるTiN生成メカニズムとTiN生成を抑制する臨界Ti濃度について検討した。

偏析形態は、デンドライト樹間の微小領域で生じるミクロ偏析と、ミクロ偏析による濃化溶質が凝固収縮や対流などの影響で広範囲に移動して生じるマクロ偏析とに大別される。ミクロ偏析による溶質成分の濃化については、液相を均一組成とし固相内拡散はしない前提のScheilの式や<sup>4)</sup>、固相内拡散を考慮したBrody-Flemingsの式<sup>5)</sup>によって予測可能である。これらの式に基づけば、初期Ti濃度がppmオーダーの溶鋼であっても、凝固の進行に伴う偏析によって図2におけるTiN溶解度積を上回る可能性がある。ただし、10 μm径のTiNが、100 μm径のミクロ偏析領域において生成することを想定した場合、マスバランス上初期濃度に対して数百から数千倍のTi濃化が必要であり、実操業で生じる可能性は極めて低い。したがって、断線TiNはミクロ偏析ではなくマクロ偏析により生じたと推定し、そこからTiN抑制のための臨界Ti濃度を検討した。

臨界Ti濃度の検討は以下の方法で行った。まず、当社ブルーム連铸機で溶製した高炭素鋼鑄片の縦断面において、マクロ偏析部位のMn濃度をEPMA (Electron Probe Micro Analyzer) により定量化した。つづいて、MnがこのEPMA分析値まで濃化する時の固相率を算出した。固相率の算出には上島らの偏析計算モデル<sup>6)~8)</sup>を活用した。計算には表1に示したパラメータを用いた<sup>6), 9)~11)</sup>。また、γ単相領域で凝固が進行する高炭素鋼を対象とするため、液相線温度 $T_L$ の算出には式(2)を用いた<sup>12)</sup>。

$$T_L(°C) = 1625 - 110[\%C] - 25[\%Si] + 3[\%Mn] - 35[\%P] - 71[\%S] - 2[\%Ni] - 7[\%Cr] \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 $[\%M]$ : 液相中成分Mの濃度 (mass%) である。液相中 $[\%Ti]$ と $[\%N]$ との積がTiNの平衡溶解度積<sup>2)</sup>を上回った場合において、化学量論組成のTiNが晶出するとした。また、晶出後は要素間を移動せずに安定して存在するとした。

つづいて、初期Ti濃度を段階的に変化させた条件に

表1 ミクロ偏析計算に用いたパラメータ<sup>6), 9)~11)</sup>

Table 1 Parameters for numerical calculation of micro segregation<sup>6), 9)~11)</sup>

| Elements | $K^{\gamma/L}$ | $D^{\gamma}(\text{m}^2/\text{s})$                           |
|----------|----------------|---|
| C        | 0.33           | $7.61 \times 10^{-6} \exp(-1.35 \times 10^5 / (R \cdot T))$ |
| Si       | 0.52           | $3.00 \times 10^{-6} \exp(-2.51 \times 10^5 / (R \cdot T))$ |
| Mn       | 0.13           | $5.50 \times 10^{-6} \exp(-1.83 \times 10^5 / (R \cdot T))$ |
| P        | 0.79           | $1.00 \times 10^{-6} \exp(-2.49 \times 10^5 / (R \cdot T))$ |
| S        | 0.035          | $7.50 \times 10^{-4} \exp(-2.23 \times 10^5 / (R \cdot T))$ |
| Ti       | 0.07           | $1.50 \times 10^{-5} \exp(-2.51 \times 10^5 / (R \cdot T))$ |
| N        | 0.48           | $3.60 \times 10^{-5} \exp(-1.69 \times 10^5 / (R \cdot T))$ |

$K^{\gamma/L}$ : Equilibrium distribution coefficient between γ phase and liquid

$D^{\gamma}$ : Diffusion coefficients in γ phase

R: Gas constant of  $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

T: Temperature in Kelvin

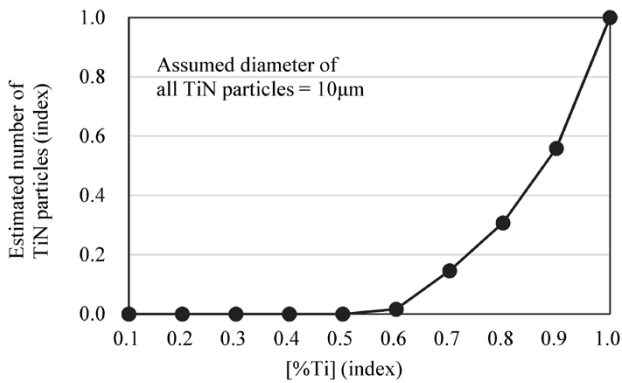


図3 初期Ti濃度とTiN個数の関係(指標)

Fig.3 Relation between initial Ti concentration and number of TiN particles (index)

において、上記固相率におけるMn以外の成分の偏析濃度を算出し、それらの濃度を初期条件としてマクロ偏析部位における晶出TiN濃度を同一モデルにて算出した。さらに、TiN粒子を一辺10 $\mu\text{m}$ の立方体と仮定し、マクロ偏析部位の晶出TiN濃度をTiN粒子個数に換算して初期Ti濃度とTiN個数との関係性を導出した(図3)。図3より、当社の一般的な高炭素鋼線材のTi濃度を1とした場合において、10 $\mu\text{m}$ のTiNを生成させないための初期Ti濃度指標値は、一般材の0.5以下であることが分かった。

## 2. 鋼中微量溶存Ti濃度の定量化手法

前章のとおり、当社の極細線用高炭素鋼線材に含まれる全Ti濃度はJIS G 1258による定量下限未満(0.001 mass%未満)であり、より精度の高いTi定量方法が必要である。また、TiNが生成するための熱力学的条件に影響するのは、全Ti濃度ではなく溶鋼中の溶存Ti濃度である。

しかしながら、前述したJIS法では全Ti濃度しか分析できず、鋼中の溶存Tiと介在物粒子中に含まれるTiとを区別することはできない。そこで当社では、当社グループが保有するCAMECA製二次イオン質量分析装置(Secondary Ion Mass Spectrometry, 以下SIMSという)IMS7Fを用いて溶存Ti濃度を定量化する手法を検討した。当社グループでは従来、SIMSを用いた鋼中微量溶存Al濃度の定量分析を以下のように実施してきた。SIMS分析においては、Al含有介在物の測定結果への影響を排除する必要がある。このためまず、鋼材試料表面の二次イオンマッピングを行って表面に存在する介在物の影響がない領域の選定を行う。つづいて、イオンスパッタリングによって深さ方向の分析を行い、介在物による急激な濃度上昇がなく安定した濃度プロファイルが得られることを確認したうえで、微量Al濃度を算出している<sup>13)</sup>。

本手法においては、このSIMSによる溶存成分の定量分析手法を溶存Tiの定量分析に対して適用した。その結果、ppmからppbオーダの溶存Ti濃度の定量化が可能となった。また、実機における操業改善により、前章で求めた指標値以下にまで溶存Ti濃度を低減できたか

否かを定量的に評価できるようになった。

## 3. 鋼中TiN粒子の抽出評価手法の開発

鋼材中介在物は品質を左右する重要な因子であり、その評価は極めて重要である。介在物評価法の中の一つに化学的抽出分離法がある。この評価法では、鋼材の素地を溶解させて介在物のみを抽出して評価する。介在物の三次元的評価が可能であり、その量や個数、化学組成を把握するのに適していることから、これまでに多くの報告がある<sup>14)~21)</sup>。

しかしながらサンプルに複数の介在物が混在する場合、介在物抽出時のフィルタ上に複数種の介在物が過剰に残留して定量困難となる。いっぽう、評価対象とする化学種の介在物のみを抽出するためには、複雑な分離手順・操作を踏まざるを得ず、その一連の操作によっては所望の介在物まで消失する可能性がある<sup>21)</sup>。本稿で対象とした高炭素鋼線材においても、TiN以外に炭化物や酸化物などの複数の介在物が存在しており、従来技術ではTiNを定量することが困難であった。そこで、高品質線材の製造プロセス開発の基盤として、本鋼材の成分やTiN以外の介在物種などを考慮した新たなTiN粒子個数評価技術の開発に取り組んだ。

TiNは、品質向上を目的に鋼材に積極的に利用されることも多く<sup>22), 23)</sup>、鋼材中のTiNを抽出して評価する方法についても過去に多くの報告例がある。例えば、塩酸や硫酸などの酸を用いてTiN粒子を抽出する酸溶解法<sup>15)</sup>のほか、10%AA系(10%アセチルアセトン-1%塩化テトラメチルアンモニウム-メタノール)溶液を用いた定電流電解法と10%臭素メタノール溶液による二次処理とによってTiNを分離する電解法が知られている<sup>24)</sup>。

評価手法開発にあたっては、電解法では鋼材の溶解許容量が少なく<sup>25)</sup>、今回対象としている不純物レベルで混入するTiを起源とする微量TiNの評価には不適と判断し、電解法よりも評価許容量の多い酸溶解法を用いることとした。また、酸溶解法ではTiNがわずかに溶解するとの報告があるものの<sup>26)</sup>、極細線の断線を引き起こす因子となるのは10 $\mu\text{m}$ 相当以上の比較的粗大なTiN粒子の個数である。このため、わずかにTiNが溶解したとしても個数を評価することには大きくは影響しないと考え、塩酸を用いた酸溶解で抽出を行うこととした。

塩酸を用いた酸溶解後のフィルタ上の残渣(ざんさ)を対象にSEM観察を行った。その結果を図4に示す。エネルギー分散型X線分析による評価結果を基に描いたフィルタ上の残渣の模式図も合わせて図4b)に示す。酸溶解ではTiN以外の介在物も溶解せずに残存するため、TiNに加えてSiO<sub>2</sub>や炭化物由来の炭素、P化合物がフィルタ全域にわたって残留している様子が観察された。

そこで、TiNのみを抽出するための追加処理について検討を行い、表2に示すプロセスを確立した。表2に示したプロセスの特徴は、大気雰囲気処理によって炭素を燃焼除去したうえで、TiNを難溶性のTi酸化物に改質する点である。これは、後工程におけるTi系以外の残渣

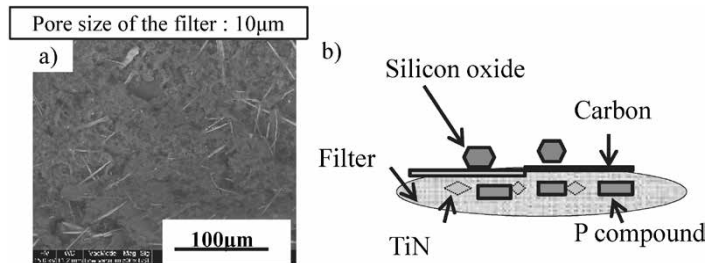


図4 塩酸による酸溶解後の残渣 (a: SEM 観察結果, b: フィルタ上の残渣の模式図)  
 Fig.4 Residue after acid treatment with HCl (a: SEM Image, b: Schematic diagram of residue on filter)

表2 TiN粒子個数評価工程

Table 2 Procedure for evaluation of TiN particle number

| Procedure                                 | Purpose  |
|---|--|
| Sample preparation                        | —  |
| ↓   |  |
| Acid treatments with HCl                  | Extraction of inclusion  |
| ↓   |  |
| Filtration                                | —  |
| ↓   |  |
| Heated in air atmosphere                  | Dissolution of residue derived from carbon<br>Modifying of TiN |
| ↓   |  |
| Treatment with ammonium hydrogen fluoride | Dissolution of residue derived from SiO <sub>2</sub>           |
| ↓   |  |
| Treatment with mixed acid                 | Dissolution of residue derived from Phosphorus                 |
| ↓   |  |
| Filtration                                | —  |
| ↓   |  |
| SEM observation                           | Evaluation of size and number of Ti oxide derived from TiN     |



図5 混酸処理後のフィルタ上のTi酸化物  
 Fig.5 Ti oxide on filter after mixed acid treatment

低減を目的とする混酸処理によってTiN粒子が消失するのを回避するための処理である。表2のフローによって最終的に得られるフィルタ上の残渣は、TiN由来のTi酸化物のみであり(図5)、その他の化学種の介在物は認められなかった。

この介在物のサイズおよび個数をSEMで測定することにより、鋼材中に存在していたTiN粒子個数を定量評価することが可能となった。

#### 4. 分析評価手法の適用例

前章で述べた新たな分析手法を用い、当社における生産材の品質評価を行った結果について述べる。

#### 4.1 溶存Ti濃度およびTiN粒子個数評価結果

高炭素鋼線材を溶製する際には、溶鋼精錬時に複数の合金、副原料を添加するが、それらに含まれるTi濃度を適宜管理しつつ、当社加古川製鉄所にて4ヒート溶製し(250トン/ヒート)、当社の線材工場でφ5.5mmまで熱間圧延した。

4ヒートの化学組成を表3に示す。溶存Ti濃度は2章で述べた手法で測定を行い、10ppm未満の濃度であっても定量可能であることを確認した。表3では、当社の一般的な高炭素鋼線材に相当するSteel Cの溶存Ti濃度を1.0とした指標値で示しており、Steel Dが1章の図3で示した改善指針を満足する材料に相当する。なお、これ以降の結果についても、Steel Cを1.0とした指標値で述べる。

Steel A~Dの溶存Ti濃度と、開発したTiN粒子抽出法により評価したTiN粒子個数との関係を図6に示す。溶存Ti濃度とTiN個数との間に正の相関があることを確認した。また、溶存Ti濃度の改善指針を満足するSteel DではTiN粒子は検出されなかった。

#### 4.2 TiN粒子個数が断線頻度に及ぼす影響

鋼中のTiN粒子個数が、伸線中に断線する頻度に及ぼす影響を以下の方法で検証した。断線頻度を評価した伸線工程を図7に示す。φ5.5mmの線材を粗伸線に続いて中間伸線でφ0.78mmまで伸線した。その後、パテン

表 3 生産材の化学組成

Table 3 Chemical compositions of production materials (mass%)

|         | C    | Si   | Mn   | P     | S     | Cr   | Dissolved Ti (index) |
|---------|------|------|------|-------|-------|------|----------------------|
| Steel A | 1.05 | 0.20 | 0.29 | 0.004 | 0.005 | 0.22 | 1.2                  |
| Steel B | 1.04 | 0.19 | 0.30 | 0.006 | 0.006 | 0.21 | 1.5                  |
| Steel C | 1.04 | 0.20 | 0.31 | 0.008 | 0.004 | 0.22 | 1.0                  |
| Steel D | 1.04 | 0.19 | 0.29 | 0.004 | 0.005 | 0.20 | 0.5                  |

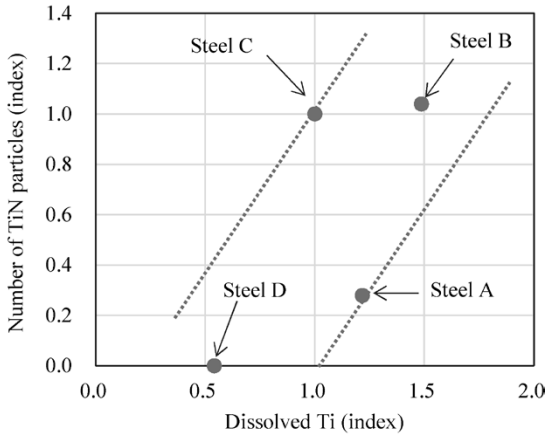


図 6 溶存 Ti 濃度と TiN 個数との関係 (Steel C の指標 : 1.0)  
Fig. 6 Relationship between dissolved Ti concentration and number of TiN particles (both of index in Steel C: 1.0)

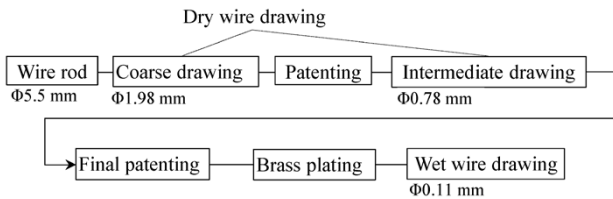


図 7 断線頻度評価を行った伸線工程  
Fig. 7 Wire drawing process for evaluation of breakage rate

ティングおよびブラスめっき処理し、湿式伸線にてφ0.11 mmまで伸線して断線頻度を評価した。湿式伸線の前半19パスには通常の低角ダイスを使用し、最終5パスに高角ダイスを使用してTiN粒子周囲のせん断応力を高め、TiN粒子個数の影響を評価しやすくした。

Steel A~Dの断線頻度の評価結果を図8に示す。図中の括弧内の数値は伸線評価量を示している。断線頻度が高い場合、頻度の低い場合より少ない評価量で再現性のある結果が得られる。このため評価量は適宜変更し、評価量の差異影響を除外する目的で断線結果を伸線距離100 kmあたりの断線回数に換算した。断線した場合には断線起点を調査し、TiNとそれ以外の介在物とを区別して評価した。

今回の伸線試験において、Steel A, B, CではTiNを起点とした断線が支配的であることが断線後の破面観察によって確認されている。これは、今回の伸線条件によってTiN起点の断線特性が評価できていると考えられる。また、Steel A, B, CにおけるTiN起点の断線比率が0.3~0.9であったのに対して、溶存Ti濃度指標値がSteel Cの0.5以下のSteel Dでは、TiN起点の断線がゼロであった。この結果は、1章の図3で示した改善指針の妥当性を裏付けるものとなった。

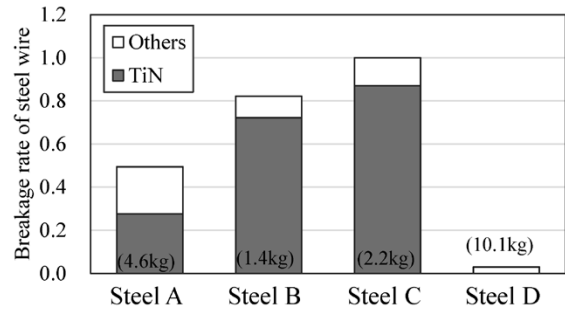


図 8 湿式伸線中の断線率評価結果 (Steel C の指標 : 1.0)  
Fig. 8 Results of breakage rate of steel wire with wet drawing (index in Steel C: 1.0)

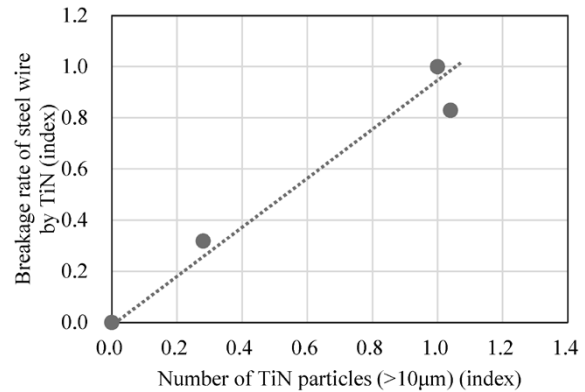


図 9 TiN 個数と TiN による断線頻度との関係 (Steel C の指標 : 1.0)  
Fig. 9 Relationship between number of TiN particles and breakage rate of steel wire caused by TiN (both of index in Steel C: 1.0)

Steel A~DのTiN粒子個数と断線頻度の相関を図9に示す。TiN粒子個数は3章で述べたTiN粒子の抽出評価手法を適用した。両者の間には直線的な相関が認められ、今回開発した手法を用いて鋼中TiN粒子個数を定量化することにより、極細線の伸線工程におけるTiN起点の断線頻度を予測することが可能となった。

むすび=高炭素鋼線材の製品径の細径化に伴ってTiNを起点とした断線が顕在化してきた。この断線を抑制することを目的に、SIMSを用いた鋼中溶存Tiの定量分析技術、および酸溶解法を応用したTiN粒子個数評価技術を確認した。

実機製造材を対象に、微量溶存Ti濃度とTiN粒子個数および断線頻度を評価した。その結果、微量溶存Tiの低減に伴って鋼中TiN粒子個数が減少し、TiNを起点とした断線が抑制されることが明らかとなった。またTiN粒子個数と断線頻度との相関関係から、今回開発したTiN粒子個数評価技術によって高炭素鋼極細線の品質予測が可能となった。

参考文献

- 1) 南田高明ほか. R&D神戸製鋼技報. 2000, Vol.50, No.3, p.31-35.
- 2) 天野勝太ほか. 鉄と鋼. 2014, Vol.100, No.4, p.548-555.
- 3) 松田昭一ほか. 鉄と鋼. 1976, Vol.62, No.9, p.1209-1218.
- 4) E. Scheil. Z.Metallke. 1942, Vol.34, p.70.
- 5) H. D. Brody et al. Trans AIME, 1967, Vol.239, p.615.
- 6) 上島良之ほか. 鉄と鋼. 1987, Vol.73, No.11, p.1551-1558.
- 7) 上島良之ほか. 鉄と鋼. 1988, Vol.74, No.3, p.465-472.
- 8) 上島良之ほか. 鉄と鋼. 1989, Vol.75, No.3, p.501-508.

- 9) Young-Mok Won et al. Metallurgical and Transactions A. 2001, Vol.32A, p.1775-1767.
- 10) 日本金属学会. 改定4版 金属データブック. 丸善, 2004, p.22.
- 11) 日本鉄鋼協会. 鉄鋼便覧 I 基礎. 第3版. 丸善, 1981, p.194.
- 12) S. Koriyama et al. International Journal of Metalcasting. 2020, Vol.14, No.3, p.774-781.
- 13) 神崎祐一ほか, R&D神戸製鋼技報. 2000, Vol.50, No.1, p.21-24.
- 14) 前川静弥. 鉄と鋼. 1969, Vol.55, No.5, p.381-401.
- 15) 成田貴一. 鉄と鋼. 1974, Vol.60, No.13, p.1820-1826.
- 16) 近藤裕之. 鉄と鋼. 2004, Vol.90, No.10, p.758-765.
- 17) 千野 淳. 第55回白石記念講座「鉄鋼の飛躍をリードする評価・分析技術の最前線」. 2004, Vol.55, p.57-71.
- 18) 柳田 稔. 電気製鋼. 1968, Vol.39, No.3, p.161-169.
- 19) 成田貴一. 鉄と鋼. 1981, Vol.67, No.16, p.2603-2621.
- 20) 成田貴一. 鉄と鋼. 1987, Vol.73, No.1, p.67-83.
- 21) 日本鉄鋼協会. 鉄鋼便覧IV 鉄鋼材料, 試験・分析. 第3版. 丸善, 1981, p.327-336.
- 22) 小関敏彦ほか. 日本金属学会誌. 2001, Vol.65, No.7, p.644-651.
- 23) 金沢正午ほか. 鉄と鋼. 1975, Vol.61, No.11, p.2589-2603.
- 24) 高山 透ほか. 鉄と鋼. 1996, Vol.82, No.2, p.147-152.
- 25) 山田克美ほか. 鉄と鋼. 2014, Vol.100, No.7, p.867-872.
- 26) 川村和郎ほか. 鉄と鋼. 1971, Vol.57, No.1, p.94-104.

**R&D** 神戸製鋼技報掲載 材料組織・特性の予測と計測関連文献一覧表 (Vol.61, No.1~Vol.70, No.2)

Papers on Advanced Technologies for Prediction and measurement of microstructures and properties in materials in R&D Kobe Steel Engineering Reports (Vol.61, No.1~Vol.70, No.2)

|  | 巻/号                       |
|--|---------------------------|
| ●チタン合金鍛造材における局所集合組織領域の形態評価技術……………  | 伊藤良規ほか 70/2               |
| Evaluation for Morphology of Regions Having Microtexture in Ti-6Al-4V Alloy Forging Products                               | Yoshinori ITO et al.      |
| ●大型鍛造シミュレータを活用したチタン合金の組織予測技術……………  | 逸見義男ほか 70/2               |
| Prediction Technology of Titanium Alloy Microstructure Utilizing Large Forging Simulator                                   | Yoshio ITSUMI et al.      |
| ●冷間ロール加工を施した一体型クランク軸フィレット部用自動X線応力測定システム ……   | 松田真理子ほか 70/2              |
| Automatic X-ray Stress Measurement System for Cold-rolled Fillet of Solid-type Crankshafts                                 | Dr. Mariko MATSUDA et al. |
| ●自動車用高強度鋼板の延性に及ぼす残留オーステナイト存在状態の影響……………   | 村上俊夫 69/1                 |
| Effects of Retained Austenite Conditions on Ductility of Advanced High Strength Steels for Automobiles                     | Dr. Toshio MURAKAMI       |
| ●MnTi系酸化物を活用した溶接金属組織微細化技術……………   | 名古秀徳ほか 67/1               |
| Formation of Fine Microstructure in Weld Metal Containing Mn-Ti Based Oxides   | Hidenori NAKO et al.      |
| ●自動車パネル用6000系アルミニウム合金のクラスタ形態と時効硬化性……………  | 有賀康博ほか 66/2               |
| Cluster Morphology and Age-hardenability in 6000 Series Aluminum Alloys for Automotive Body Panels                         | Dr. Yasuhiro ARUGA et al. |
| ●リチウムイオン二次電池向けシミュレーション技術……………  | 山上達也ほか 66/2               |
| Advanced Modeling and Simulation Technology for Li-ion Secondary Batteries   | Dr. Tatsuya YAMAUE et al. |
| ●一体型クランク軸用低合金鋼の超高サイクル疲労域まで含めた疲労特性に及ぼす介在物サイズ<br>の影響……………  | 矢倉亮太ほか 66/1               |
| Effect of Inclusion Size on Fatigue Properties in Very High Cycle Region of Low Alloy Steel Used for Solid-type Crankshaft | Ryota YAKURA et al.       |
| ●6061アルミニウム合金鍛造品の機械的特性に及ぼすマイクロ組織の影響……………   | 中井 学ほか 66/1               |
| Effect of Microstructure on Mechanical Properties of Forged 6061 Aluminum Alloys   | Dr. Manabu NAKAI et al.   |
| ●リチウムイオン二次電池の試作・評価解析技術……………  | 坪田隆之ほか 65/2               |
| Experimental Production, Evaluation and Analysis Technologies for Li-ion Secondary Batteries                               | Takayuki TSUBOTA et al.   |
| ●リチウムイオン電池材料の充放電中挙動のその場観察技術……………   | 鈴木康平ほか 65/2               |
| In-situ Observation of Lithium-ion Battery Material during Charging and Discharging Processes                              | Dr. Kohei SUZUKI et al.   |
| ●インフラ鋼材の耐食性評価解析技術……………   | 中山武典 65/1                 |
| Advanced Techniques for Analyzing Corrosion Resistance of Steels for Infrastructure  | Dr. Takenori NAKAYAMA     |
| ●Si及びCr添加鋼における内部酸化挙動の予測……………   | 中久保昌平ほか 64/2              |
| Calculation of Internal Oxidation Behavior of Silicon- or Chromium- Containing Steels                                      | Shohei NAKAKUBO et al.    |
| ●Liイオン二次電池における充放電Li輸送と劣化現象のモデル解析……………  | 山上達也ほか 64/2               |
| Modeling Li Transportation and Degradation Phenomena of Li-ion Secondary Batteries   | Dr. Tatsuya YAMAUE et al. |
| ● $\mu$ -PCD法による酸化物半導体薄膜の評価装置－計測技術の有効性－……………   | 野々村勇希ほか 64/2              |
| Evaluation System for Thin-Film Oxide Semiconductor Using $\mu$ -PCD - Effectiveness of Measuring Technique                | Yuki NONOMURA et al.      |
| ●PITS測定とデバイスシミュレーションによる酸化物半導体TFTの特性解析……………   | 田尾博昭ほか 64/2               |
| TFT Characteristic Analysis by PITS Measurement and Device Simulation  | Hiroaki TAO et al.        |
| ●溶接金属の低温じん性に及ぼすオーステナイト ( $\gamma$ ) 粒径の影響……………   | 韓 鵬ほか 63/1                |
| Influence of Austenite ( $\gamma$ ) Grain Size on Low Temperature Toughness of Weld Metal                                  | Peng HAN et al.           |
| ●2.25Cr-1Mo-V鋼溶接金属のクリープ破断寿命予測方法の検討……………  | 菅 哲男ほか 63/1               |
| Research on Creep Rupture Life Prediction for 2.25Cr-1Mo-V Steel Weld Metal  | Tetsuo SUGA et al.        |

- 薄板の電子ビーム溶接継手における残留応力特性…………… 菅 哲男ほか 63/1  
Property of Residual Stress in Electron Beam Weld Joint with Thin Steel Plate Tetsuo SUGA et al.
- 電磁超音波による非破壊耳率計…………… 福井利英ほか 62/2  
Nondestructive Measurement of Earing Using Electro-Magnetic Acoustic Transducer Toshihide FUKUI et al.
- 自動車パネル用Al-Mg-Si系合金のバークハード性に及ぼす予ひずみ付与と予備時効処理  
の複合効果…………… 増田哲也ほか 62/2  
Combined Effect of Pre-straining and Pre-aging on Bake-hardening Behavior of Al-Mg-Si Alloy for Automobile Body Panels Dr. Tetsuya MASUDA et al.
- 矩形アルミニウム合金DC鋳造における表面割れ発生予測と対策 …… 森下 誠ほか 62/2  
Methods of Predicting and Preventing Surface Crack During Rectangular Aluminum Alloy DC Casting Dr. Makoto MORISHITA et al.
- 回転曲げ疲労試験における5056-H112アルミニウム合金押出材の疲労限度の存在 …… 志鎌隆広ほか 62/2  
Fatigue Limit in 5056 Aluminum Alloy Extrusion Studied by Rotating-Bending Tests Dr. Takahiro SHIKAMA et al.
- Al-Mg-Si合金板材に生じるリジング挙動の結晶塑性解析…………… 小西晴之ほか 62/2  
Crystal Plasticity Analysis of Ridging in Al-Mg-Si Series Sheet Alloy Dr. Haruyuki KONISHI et al.
- 耐応力緩和特性を強化した端子用銅合金CAC5 …… 野村幸矢 62/2  
New Copper Alloy, CAC5, with Excellent Stress Relaxation Resistance for Automotive Electrical Connectors Dr. Koya NOMURA
- 端子用Cu-(Ni, Co)-P系合金の強度と導電率に及ぼす時効条件の影響 …… 宍戸久郎ほか 62/2  
Effect of Aging Conditions on Hardness and Electrical Conductivity in Cu-(Ni, Co)-P Alloys for Connectors Hisao SHISHIDO et al.
- ニッケル系耐候性鋼の腐食量予測技術…………… 阪下真司ほか 61/2  
Corrosion Prediction Method for Ni-added High-performance Weathering Steel Dr. Shinji SAKASHITA et al.
- 複合組織冷延鋼板のミクロ組織に及ぼす焼鈍前加熱速度の影響…………… 浅井達也ほか 61/2  
Effect of Heating Rate during Continuous Annealing on Microstructure of Multiphase Cold Rolled Steel Sheet Tatsuya ASAI et al.
- 低炭素焼戻しマルテンサイトの機械的特性に及ぼす下部組織の影響…………… 村上俊夫ほか 61/2  
Influence of Substructures on Mechanical Properties of Low Carbon Tempered Martensite Steels Dr. Toshio MURAKAMI et al.
- 冷間鍛造時の変形抵抗に及ぼすひずみ速度の影響…………… 増田智一ほか 61/1  
Effect of Strain Rate on Deformation Resistance in Cold Forging Steels Dr. Tomokazu MASUDA et al.
- 軸受鋼における介在物を起点とした転動疲労き裂発生メカニズム…………… 土田武広ほか 61/1  
Mechanism of Crack Initiation at Non-metallic Inclusion under Rolling Contact Fatigue in Bearing Steels Takehiro TSUCHIDA et al.
- ボロン肌焼鋼におけるTi析出物の影響 …… 岡本成朗ほか 61/1  
Influence of Ti Precipitate in Carburizing Steel Containing Boron Dr. Nariaki OKAMOTO et al.
- 浸炭歯車の熱処理ひずみ予測技術…………… 沖田圭介ほか 61/1  
Simulation on Distortion of Carburized Gear Dr. Keisuke OKITA et al.
- VC相界面析出制御による高強度化・傾斜機能化技術 …… 村上俊夫ほか 61/1  
Strengthening and Functionally Grading Technology by VC Interphase Precipitation Control Dr. Toshio MURAKAMI et al.



## 主要事業内容

### ■鉄鋼アルミ

- 薄板製品
- アルミ板
- 線材・条鋼製品
- 厚板製品

### ■素形材

- 鋳鍛鋼製品
- アルミ鋳鍛
- アルミサスペンション
- チタン
- 建材用チタン
- アルミ押出・加工品
- 銅板条
- 鉄粉製品

### ■溶接

- 溶接システム
- 溶接材料

### ■機 械

- 汎用圧縮機
- 回転機（非汎用圧縮機）
- タイヤ・ゴム機械
- 樹脂機械
- 高性能商品
- 圧延設備
- 超高压装置
- エネルギー・化学関連機器

### ■エンジニアリング

- 製鉄プラント関連
- 原子力プラント・機器
- 砂防・海岸防災（フレア護岸）製品
- 都市交通システム
- 水処理
- 廃棄物処理、リサイクル
- 冷却塔
- 化学・食品機械
- エネルギー・化学プラント

### ■建設機械

### ■電 力

URL : 神戸製鋼ホームページ 技術・製品情報  
<https://www.kobelco.co.jp/products/>

QRコード :



QRコードはデンソーウェーブの登録商標です。





## Business Field

---

### ■Steel & Aluminum

- Steel Sheets
- Aluminum Plate
- Wire Rods and Bars
- Steel Plates

### ■Advanced Materials

- Steel Castings and Forgings
- Titanium
- Copper Sheet and Strip
- Steel Powder

### ■Welding

- Robots and Electric Power Sources
- Welding Materials

### ■Machinery

- Standard Compressors
- Rotating Machinery
- Tire and Rubber Machinery
- Plastic Processing Machinery
- Advanced Technology Equipment
- Rolling Mill
- Ultra High Pressure Equipment
- Energy & Chemical Field

### ■Engineering

- Iron Unit Field
- Advanced Urban Transit System

### ■Construction Machinery

### ■Electric Power

URL : Kobe Steel, Ltd Website, "Products"  
<https://www.kobelco.co.jp/english/products/>



“QR Code” is a registered trademark of DENSO WAVE INCORPORATED.

## 編集後記

〈特集：材料組織・特性の予測と計測〉

\*当社グループは、現在、素材・機械・電力を3本柱としたビジネス展開を行っております。そのなかで神戸製鋼所は、創業時からの鍛造鋼製品に加えて、機械製品、エンジニアリング、建設機械などの製造・販売を行ってまいりましたが、線材・厚板・薄板などの鉄鋼製品や溶接材料の製造販売で大きく成長を遂げてきた経緯があります。また、銅、アルミ、チタンなどの非鉄金属材料の製造販売でも国内有数の企業です。このため、素材系ビジネスは、当社の創業当初から続く長い歴史を有し、金属材料に特性を発現させるための添加元素の影響や製造プロセスの影響、さらにお客様での利用環境も考慮した研究開発を長年にわたり続けています。

\*神戸製鋼技報でも、これまでその研究開発の成果を商品に結び付けて、報告してまいりました。今回の特集号では、これら成果のうち技術にスポットを当て、「材料組織・特性の予測と計測」の観点から、様々な技術をご紹介します。

\*当社グループが取り扱っている商品は

多岐にわたるため、今回の掲載記事の内容も多岐にわたりました。特性の予測に関しては、原子レベルや結晶粒レベルの計算から、材料内部の残留応力や硬度分布、施工プロセスである溶接時の割れやじん性などに関して紹介しています。また、ホットな話題である材料開発とデータサイエンスを結び付ける取り組みも紹介しています。さらに、材料開発の評価に必要な組織の計測に関しても、X線や電子線の計測分析による新たな取り組みを紹介しています。

\*現在、コロナ禍により人々の行動様式は変化しつつあります。他方、温暖化による地球環境の変化に対処するためにカーボンニュートラルを目指す方針が示され、持続可能な成長を目指すSDGsも注目されています。このような未来に対して、材料技術の果たすべき役割は重要と考えております。当社グループは、今後ともお客様との連携を進めながら、より高い価値を与える材料開発を続けてまいります。本特集号に掲載した内容に関して、ご興味がございましたら、ご意見、ご感想をいただければ幸いです。

(前田恭志)

## 次号予告

〈特集：電気・電子・機能性材料とソリューション(仮題)〉

\*当社グループでは鉄鋼・アルミなどの構造材料だけでなく、電気電子機器に用いられる導電材、磁性材、電子材料など様々な高付加価値機能材料を開発し、製品化してきました。

\*いっぽうで近年、自動車など輸送機器の電動化やIT化の進展は目覚ましいものがあります。また、私たちの日常生活においてもIT機器は必要不可欠なものとなっています。このような流れの中で、輸送機器やIT機器に使用される材料や部品に対しても高性能化に加えて高機能化・複合機能化が求められています。当社における機能材料の開発においても、最終製品までを見据えてお客様と共同で材料開発を進め、材料の使われ方・

評価の仕方まで含めたソリューションをご提供することが重要となっています。

\*次特集号では当社が開発している機能材料として、モータ、リレー、ソレノイドバルブなどに使用される純鉄系電磁材料や、自動車用ワイヤハーネスなどに用いられる銅端子材料などについてご紹介するとともに、電磁材料の応用として設計試作したモータの評価事例を解説する予定です。また、今後さらに重要性が増すと考えられるリチウムイオン二次電池や全固体電池などのエネルギー機能材料とその評価技術についてもご紹介いたします。そのほか、お客様と共に新たな価値を創造するための材料とソリューションについてもご紹介する予定です。

(橋本裕志)

## 〈編集委員〉

|      |   |
|------|---|
| 委員長  | 後藤 有一郎  |
| 副委員長 | 高 泰 弘 行<br>杵 渕 雅 男  |
| 委員   | 小 西 晴 之<br>佐 成 弘 毅<br>杉 立 宏 志<br>野 澤 健 太郎<br>橋 本 裕 志<br>本 家 浩 一<br>前 田 恭 志<br>松 崎 道 弘<br>松 田 真理子<br>渡 邊 博 久 |

〈五十音順〉

本号特集編集委員

前 田 恭 志

## R&D 神戸製鋼技報

第71巻・第1号 (通巻第246号)

2021年7月5日発行

年2回発行

非売品 <禁無断転載>

発行人 後藤有一郎

発行所 株式会社 神戸製鋼所  
技術開発本部 企画管理部  
〒651-2271  
神戸市西区高塚台1丁目5-5

印刷所 福田印刷工業株式会社  
〒658-0026  
神戸市東灘区魚崎西町4丁目  
6番3号

お問合わせ先 神鋼リサーチ株式会社  
R&D神戸製鋼技報事務局  
〒651-0073  
神戸市中央区脇浜海岸通2丁目2-4  
(株)神戸製鋼所 神戸本社ビル6F  
FAX(078)261-7843  
rd-office@kobelco.com

2021年 7月 5日

各 位

(株)神戸製鋼所  
技術開発本部

「R & D神戸製鋼技報 Vol.71, No.1」お届けの件

拝啓、時下ますますご清栄のこととお慶び申し上げます。

また平素は、格別のご高配を賜り厚くお礼申し上げます。

このたび、「R & D神戸製鋼技報 Vol.71, No.1」を発行しましたのでお届け致します。  
ご笑納のうえご高覧いただきましたら幸甚です。

なお、ご住所・宛先名称などの訂正・変更がございましたら、下の変更届に必要な事項を  
ご記入のうえ、FAXあるいはE-mailにてご連絡いただきますようお願い申し上げます。

敬 具

神鋼リサーチ株式会社  
R&D神戸製鋼技報事務局 行  
FAX (078)261-7843  
rd-office@kobelco.com

本誌お送り先変更届

|             | 変 更 前                             | 変 更 後           |
|-------------|-----------------------------------|-----------------|
| 貴社名         |                                   |                 |
| ご所属         |                                   |                 |
| ご住所         | 〒                                 | 〒               |
| 宛名シール<br>番号 | No. _____ ←(封筒の宛名シール右下の番号をご記入下さい) |                 |
| 備 考         |                                   |                 |
| 本紙記入者       | お名前：                              | E-mail：<br>TEL： |

July 5, 2021

Kobe Steel Ltd.  
Technical Development Group

**RE: Delivery of R&D Kobe Steel Engineering Report, Vol.71, No.1**

Dear Sir or Madam,

We would like to express our sincere gratitude for your continued support and cooperation.

Attached please find Vol.71, No. 1 of the R&D Kobe Steel Engineering Report.

If there is any correction or change of address, contact name, etc., please fill in the required information in the change notification below and contact us by fax or by e-mail.

Best wishes for your continued success,

Attention:

R&D Office, Kobe Steel Engineering Report

Shinko Research Co., Ltd.

FAX: +81-78-261-7843

E-mail: rd-office@kobelco.com

**Change Notification**

|                          | Before change  | After change |
|--------------------------|--|--------------|
| Company name             |  |              |
| Department               |  |              |
| Address                  |  |              |
| Address seal number      | No. _____ ← (Please fill in the right lower number on the address sticker) |              |
| Remarks                  |  |              |
| Person making this entry | Name :   | E-mail :     |