

電界放射型分析電子顕微鏡法(FE-AEM)の金属材料研究への応用

Application of Field Emission-Analytical Electron Microscopy
to the Study on Metal Materials丸山直紀⁽¹⁾
Naoki
MARUYAMA植森龍治⁽²⁾
Ryuji UEMORI森川博文⁽³⁾
Hirofumi
MORIKAWA

抄 録

μm から nm オーダーまでの幅広い領域の材料キャラクタリゼーションが可能である電界放射型分析電子顕微鏡法の特徴について概説した。また、金属材料解析への応用例として、2000MPa級橋梁用ワイヤの時効軟化に及ぼす合金元素の役割を検討した結果と、6000系アルミニウム合金(AI-Mg-Si合金)中の極微細析出相を解析した結果について述べた。本手法による析出・偏析の定量化が再結晶・相変態等の冶金現象の実態把握を促し、そのことが科学的知見に基づいた微視組織制御、すなわち効率的でかつ新しい材料成分設計・プロセス設計につながっていくことが今後期待される。

Abstract

Characteristics of field emission-analytical electron microscopy (FE-AEM) are outlined, which can characterize materials in a wide range from micrometers through nanometers. As examples of FE-AEM application to the analysis of metal materials, the results of investigating the effects of alloying elements on the age softening in galvanized steel wire of a 2 000MPa grade for bridge cable use, and the results of the structural analysis of ultra fine precipitates in AI-Mg-Si alloys are described. It is expected that such material characterization as quantifying precipitation and segregation by the FE-AEM method will accelerate to investigate the actual conditions of metallurgical phenomena such as recrystallization, phase transformation, etc., and this will be linked to the control of microstructure on the basis of scientific knowledge, that is, the effective and new designing of material compositions and designing of material processing.

1. はじめに

透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope :TEM)は、微小領域の組織観察と構造解析を同一箇所で行うことが可能であることから金属材料研究には不可欠のツールである。このTEMにエネルギー分散型X線分光(EDS)や電子エネルギー損失分光(EELS)などの組成分析機能を加えたものは分析電子顕微鏡(Analytical Electron Microscope :AEM)と呼ばれる。マクロからナノ領域にわたる材料組織(例えば、結晶粒や析出物の形状・大きさ・組成、異相界面の偏析など)の巧みな制御は鉄鋼材料研究の重要な柱であり、AEM法はこの分野における不可欠の研究手法である。

本稿で述べるFE-AEMとは電界放射型電子銃(Field Emission Gun :FEG)を搭載したAEMであり、その最大の特徴は従来のAEMでは不可能であった数 nm 程度(1 nm = 10^{-9}m)の極微小領域の構造や組成の情報を出出できる点にある。材料創製技術は日進月歩で進展しており、現在では応用例として後述するように、微細組織を制御するた

めに nm オーダーの極微細な析出物や偏析が直接的に、あるいは再結晶、変態等の冶金現象を通じて間接的に利用されている。このような状況においてFE-AEMを初めとする極微小領域のキャラクタリゼーション手法の果たすべき役割はますます増大しつつある。

図1は、代表的な局所領域のキャラクタリゼーション手法をその平面内と深さ方向の分析能の観点から比較したものである。これらのうち極微小領域のキャラクタリゼーション手法としては原子オーダーの像観察・組成分析が可能なたムプローブ電界イオン顕微鏡法(Atom Probe-Field Ion Microscopy: AP-FIM)は特筆すべきものであり、本特集号でもその詳細がとりあげられている。ただしこの手法は材料特性を知る上で重要な μm オーダーの微細組織の解析ができないという弱点がある。一方、FE-AEMではAP-FIMほど極微小領域の解析はできないが、 μm から nm の広い観察可能な領域をもつので微細組織の全体像を見据えた解析が可能である。

本稿では、EDS、EELSの分析機能を備えたFE-AEMについてその性能と基本原理について述べると共に、金属材料解析への応用例

⁽¹⁾ 技術開発本部 先端技術研究所 解析科学研究部 研究員⁽²⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所 鋼材第二研究部

主任研究員 工博

*⁽³⁾ (株)日鉄テクノロジーサーチ 営業部 部長 工博

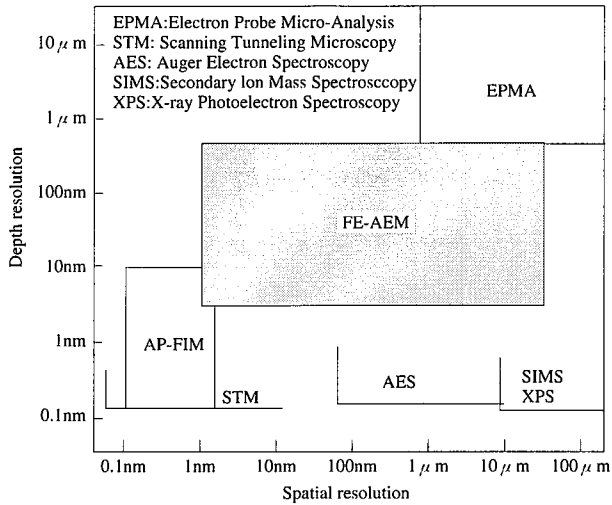


図1 各種の局所領域キャラクタリゼーション手法の位置付け

として、2000MPa級橋梁用ワイヤ中の合金元素の異相界面における偏析挙動を明らかにした結果と6000系アルミニウム合金中の極微細析出相の解析結果をとり上げ簡単な解説をする。

2. FE-AEMの特徴

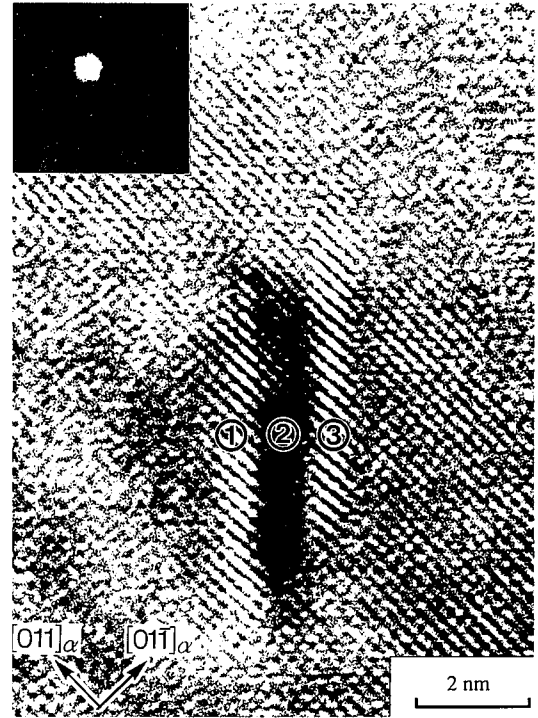
FE-AEMの電子線源には、W(タングステン) hair-pin filamentやLaB₆に代表される熱電子放出型銃(Thermal Emission Gun:TEG)に替わりFEGが用いられている。電子銃のFE化がもたらす効果は大きく分けて、(1)分析領域の極微小化、(2)TEM像・回折像の高分解能化の2点である。これらの理由は、TEGが熱電子を線源とするのに対しFEGではチップ先端部の電界放射現象により発生した電子を線源としているために、高輝度・高干渉性を有する電子線を得ることができるためである。特に(1)の分析領域に及ぼす効果は大きく、分析可能な領域の大きさ(プローブの大きさ)が従来型TEMでは最小で ϕ 30nm程度であるのに対し、FE-AEMでは約 ϕ 1nmと約30分の1になっている。またこのほかにFEの高干渉性を生かした手法として電子線ホログラフィー法¹⁾が新技術として興味深い。

まず、新日本製鐵で使用しているFE-AEM(日立HF-2000)の分析能力に関する実例を示す。図2はV添加鋼中に存在する板状の極微細析出物の格子像、ナノプローブEDS分析結果及びEELS分析結果である²⁾。ここで分析プローブ径は約0.8nmである。析出物上においてVのピーク(図2(b)参照)及びCとNのピーク(図2(c)参照)が検出されており、この析出物がV(C,N)であることを示している。また、EDSスペクトル中で中央の分析点②においてのみVが検出されており、この結果は分析の空間分解能が1nm以下であることを示している。

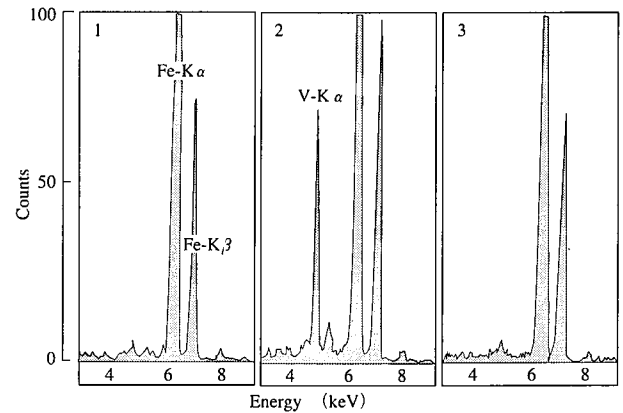
更にFE-AEMでは上記のような極微細析出物だけでなく境界偏析量の定量も可能である。図3に600℃で鋭敏化処理を施した17mass%Cr-12mass%Ni添加 γ 系ステンレス鋼の γ 粒界のEDS濃度プロファイルを示す³⁾。従来AEMでは測定が難しかったCr欠乏層が明瞭に観察されている。

次に、AEMに付属する代表的な分析手法であるEDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)法とEELS(Electron Energy Loss Spectroscopy)法の原理について簡単に説明する。

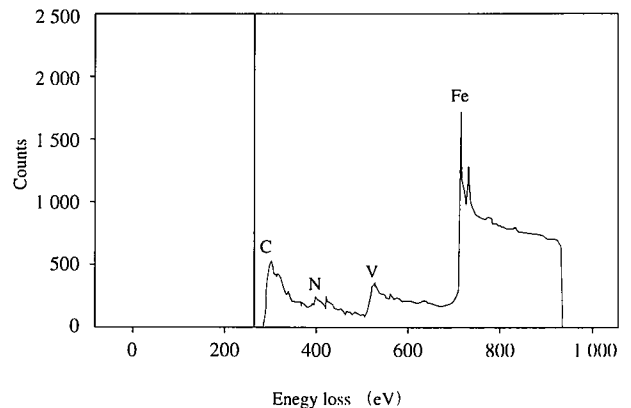
EDS法は、電子線を照射したときに試料から発生する特性X線を



(a)



(b)



(c)

図2 V添加鋼中の列状微細析出物の(a)高分解能TEM像、(b)EDS分析結果、(c)EELS分析結果 (a)中左上の輝点は分析プローブの大きさを示している。

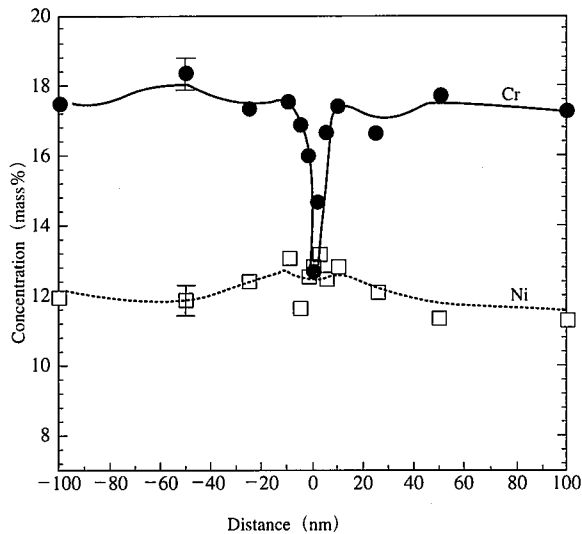


図3 鋭敏化処理後の γ 粒界のEDS濃度プロファイル

分光することにより試料の組成分析を行う手法である。手軽に分析が行え、また定量ソフトも整備されているのでTEMの分析手法として最もよく用いられている。ある元素の濃度をC、測定される特性X線の強度をNとしたときに、A,B元素の濃度比 C_A/C_B が測定される特性X線の強度比 N_A/N_B を用いて下式で表されることに基づいて定量分析が行われる^{4,5)}。

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \cdot \frac{N_A}{N_B}$$

ここで k_{AB} はk因子と呼ばれ、蛍光収率、イオン化断面積、検出器効率等の物質や装置に依存した値である。式からも明らかなようにEDSの分析精度はこのk因子を如何に精度良く求めるかにかかっている。k因子を算出する方法は、理論式に基づいて計算する方法(スタンダードレス法)と、予め組成のわかっている薄膜試料を用意し、そこから実験的に求める方法(スタンダード法)の2通りがある。このうち後者の方がより高い精度で分析ができ、その精度は数%程度である。一方、スタンダードレス法の分析精度は試料の種類や膜厚等に依存するが、原子番号11のNa以上であるならば、通常 $\pm 10\%$ 程度に収まる。B,C,N,O等の軽元素の定量については吸収補正等の各種補正が必要であり、またその手順はかなり煩雑になるために一般的に行われることは少ない。

一方、EELS法は試料内部での非弾性散乱過程により損失を受けた電子線のエネルギー量を測定し、試料の定性・定量分析、状態分析を行う手法である。ある特定の内殻吸収端(例えばK殻)に注目すると、原子番号が小さい程その散乱断面積が大きくなるので、その結果として軽元素側で検出感度が大きくなる。このためEELS法はEDS法が不得手とする軽元素の分析によく用いられる。EELSの定量分析においても、EDSの場合と同様に濃度が既知の標準試料を用いれば、より精度の高い分析が可能である。しかしながら、EELSスペクトルの強度やピーク形状は試料の膜厚や化学結合状態、更にスペクトルの取込み角やTEMの光学系経路等に大きく左右されるために、EELSによる組成分析はEDSのように容易ではなく汎用レベルの手法とはなっていない。TEM/EELSの原理や定量分析法等の詳細についてはEgertonの解説書など⁶⁻⁸⁾を参考にされたい。

3. 金属材料研究への応用例

以下にFE-AEMの金属材料研究への適用例として、2000MPa級橋梁用ワイヤ中のセメント/フェライト界面における添加合金元素の分布を測定し時効軟化に及ぼすその役割を考察した例と、6000系アルミニウム合金中の極微細析出相を解析した例について述べる。

3.1 2000MPa級橋梁用ワイヤの時効軟化に及ぼす合金元素の役割

橋梁用のケーブルワイヤに用いられる超高張力鋼線は、微細パーライト組織を有する共析鋼を伸線加工し、更に耐食性付与を目的とした溶融亜鉛めっき処理を施すことによって製造される。鋼線の強度は原理的には冷間加工量の増大により増加させることが可能であるが、現実的には高強度化に伴う延性の低下や亜鉛めっき処理時の強度低下(時効軟化)によりその強度レベルは限られてしまう。本節では、2000MPa級橋梁用ワイヤ開発の一つのポイントであった時効軟化抑制技術に関連して、時効軟化に及ぼす添加合金元素の効果に注目して組織観察を行った結果について簡単に述べる⁹⁾。

表1に観察した供試鋼の成分と熱処理履歴を示す。鋼Aは低Si-Mn鋼、鋼Bは高Si-Mn鋼、鋼Cは鋼BのMnの一部をCrに置換したものであり、それぞれ1600MPa級、1800MPa級、2000MPa級鋼線の成分に対応している。図4は亜鉛めっき処理に対応する $450^\circ\text{C} \times 60\text{s}$ の時効処理後の引張強度の低下量 ΔTS を時効前の強度に対してプロットしたもので、写真1は時効処理後のTEM像を示す。高Si化、Cr添加により時効処理時の強度低下量が減少するが、この理由としては写真1から明らかなようにこれら合金元素添加によるセメント(写真中の黒い層状の部分)の球状化(崩壊)抑制が主因であると考え

表1 供試鋼の成分 (mass%)

| Steels | C | Si | Mn | Cr | Al |
|-------------------------|---|-----|-----|-----|------|
| A | 0.82 | 0.3 | 0.8 | --- | 0.03 |
| B | 0.82 | 1.0 | 0.8 | --- | 0.03 |
| C | 0.88 | 1.0 | 0.5 | 0.3 | 0.03 |
| Experimental conditions | Austenitization (950°C) \rightarrow Patenting ($560 \sim 580^\circ\text{C}$) \rightarrow Wire drawing \rightarrow Aging ($450^\circ\text{C} \times 60\text{s}$) | | | | |

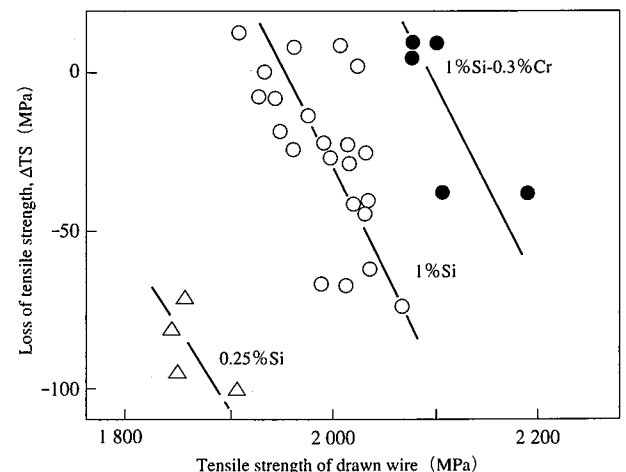


図4 時効前の引張強度に対する、 $450^\circ\text{C} \times 60\text{s}$ 時効処理後の引張強度の低下量

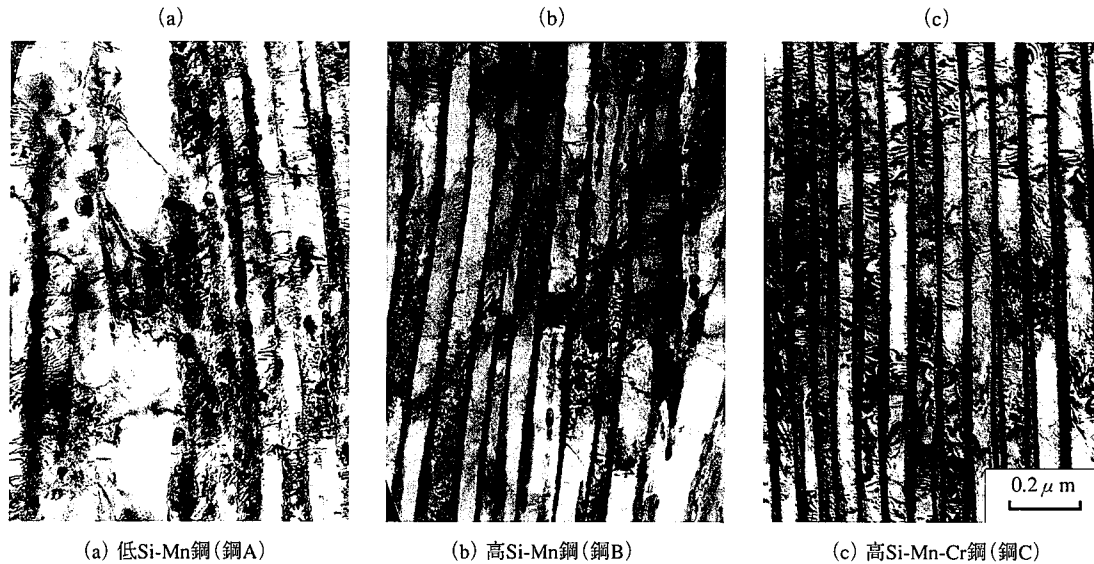


写真 1 時効処理後の組織のTEM像

えられる。そこで球状化抑制に及ぼす合金元素の役割に注目し、セメントイト(θ)/フェライト(α)界面の合金元素の分配をFE-AEMにより測定した。

図5は高Si-Mn-Cr鋼(鋼C)の450℃時効処理後の組織の高分解能像、及び θ/α 界面におけるSi, Mn, Crの濃度プロファイルを示す。分析プローブ径は1nm, 分析点間隔は最小で2nmである。組成分析はEDSスタンダードレス法で行った。濃度プロファイルを見ると、 α 中の θ/α 界面近傍へのSi偏析及び θ 中へのCr, Mnの濃化が明瞭に現れている。

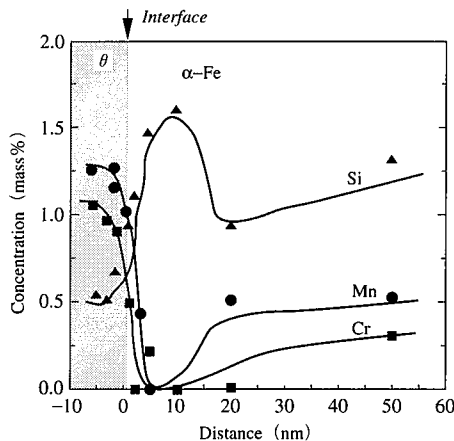
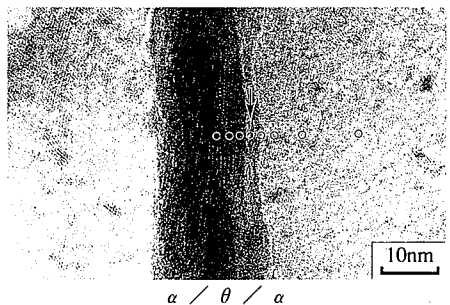


図 5 高Si-Mn-Cr鋼の450℃時効処理後の高分解能像と θ/α 界面におけるSi, Mn, Crの濃度プロファイル

以上の界面偏析測定結果に基づく、層状 θ の球状化抑制に及ぼすSiの効果については母相Feより拡散速度の小さいSiが θ/α 界面の α 側に偏析することで θ の崩壊がSiの拡散律速となり、その結果、球状化(崩壊)が遅れたと推測できる。これは層状パーライトの球状化速度式が3乗則で記述されること、すなわち θ の球状化が α 中のSiの体拡散に律速されていることから裏付けられる¹⁰⁾。

一方、Cr, Mnは θ 中に濃化することで球状化を遅延させている。過去における θ 粒子の成長に及ぼすCr, Mnの影響に関する報告¹¹⁾から考えると、Cr, Mn等の置換型原子の α 中における拡散が成長の律速となっていると考えられる。 α 中におけるCrとMnの不純物拡散定数は450℃においてそれぞれ 6.2×10^{-22} , 1.9×10^{-21} (m^2/s)¹²⁾でありCrの方がわずかに遅く、また本測定から得た θ/α の分配係数(C_θ/C_α)はCrが3.7, Mnが2.5でCrの方が θ 中への分配率が高い。以上の結果から、鋼Bと鋼CでCr+Mn量は0.8 at%で一定にもかかわらずCrを添加した鋼Cの方が球状化抑制効果が大きい理由は、Mnより拡散が遅いCrが θ 球状化(崩壊)の律速となり、更にCrが θ 中に濃化しやすい元素であるためにその効果がより助長されるためであると考えられる。

3.2 6 000系アルミニウム合金中の析出挙動の解析

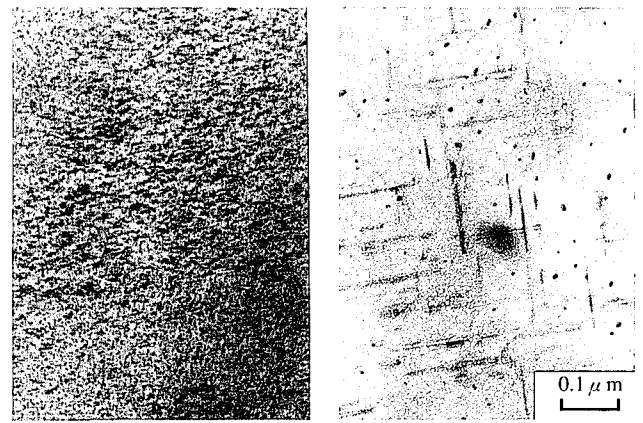
多くのアルミニウム合金の中で6 000系(Al-Mg-Si系)合金は優れた強度、加工性、耐食性を有することから、自動車の軽量化部材としてボディパネル材などへの適用が期待されている。この6 000系合金の特徴は、溶体化処理後の熱処理による時効析出を利用して所望の強度特性を得る点である。従って、良好な強度特性を得るにはアルミニウム中の析出粒子の制御が極めて重要になる。

Al-Mg-Si系合金中の析出相形成の一連の挙動については金属学的に非常に興味深いものであり、これまで多くの研究者によって調査されている。それらによるとその析出挙動は、クラスター→針状GPゾーン→ β' - Mg_2Si 中間相→ β - Mg_2Si 平衡相といった複雑な過程を経るといわれている¹³⁾。しかしながら、これらの析出相はいずれも極めて微細であるためにその組成・構造等を含めた析出挙動はまだまだもって不明な点が多い。本節ではFE-AEMの金属材料分析への応用として、従来手法では困難であった1~10nm径の極微細析出相の構造解析及び組成分析を行った例を示す¹⁴⁾。

観察した試料は、成分がAl-0.64mass%Mg-0.81mass%Siの合金を550°C×30minの溶体化処理後、氷水中に急冷し、各種の析出相を得るためにそれぞれ175°C×9h, 250°C×1hの時効処理を施したものである。TEM試料は50 μ mまで機械研磨後、-20°Cに冷却したメタノール：硝酸=2：1の混合溶液中で電解研磨を行った後に、更に表面酸化膜を除去するためにArイオンによる数分間の仕上げ研磨を行ったものを観察した。析出相の定量分析はEDSスタンダードレス法により、また構造解析は電子回折法により行った。

写真2は175°C×9h, 250°C×1h各時効材のTEM像を示す。175°C時効材の方が時効の初期段階に相当しており、析出相が微細に分散している。析出相の形状はどれも母相Alの<100>方向に伸びた針状であり、その長さはそれぞれ10~100nm, 100~500nm, 長手方向断面径はそれぞれ~2nm, 5~10nmである。以下にこれら析出相の組成分析及び構造解析結果について示す。

図6は析出物の長手方向から観察した高分解能像、及びその析出



(a) 175°C×9h時効材 (b) 250°C×1h時効材
写真2 175°C, 250°C各時効材のTEM像(e. b. //<001>_{Al})

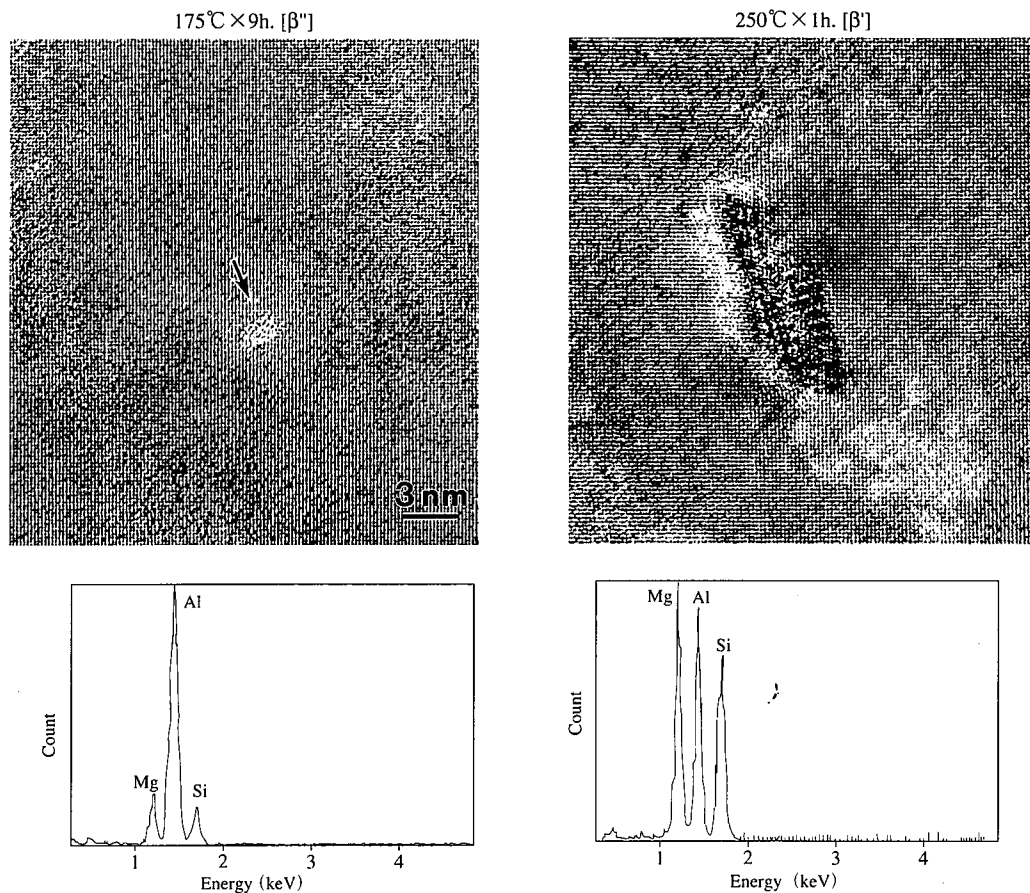


図6 175°C時効材及び250°C時効材中の析出相の高分解能像及びナノプローブEDS分析結果 (e. b. //<001>_{Al})

物から得られたEDSスペクトルを示す。析出相を定量分析した結果、そのMg/Si組成比は175°C時効材で 1.00 ± 0.04 , 250°C時効材では 1.21 ± 0.04 であった。析出相のMg/Si比は添加Mg/Si量比に影響されることも併せて得られており¹³⁾、従来手法では不明であった析出相の組成変化が初めて示された。

写真3は各時効材中に存在する析出相からの電子回折図形を、また表2にその構造解析結果を示す。ここでプローブ径は約2nmである。構造解析の結果、250°C時効材では β' と呼ばれる六方晶と斜方

晶の2種類の異なる構造の析出相が、一方、時効の前段階に相当する175°C時効材では単斜晶構造を有する析出相(β'')が存在していることが分かった。以上の観察結果からAl-Mg-Si系合金の初期析出挙動は、GP zone \rightarrow β'' (単斜晶) \rightarrow β' (六方晶+斜方晶)という過程を経ること、すなわち整合析出相であるGPゾーンから半整合析出相である六方晶及び斜方晶 β' の間に半整合析出相である単斜晶 β'' なる相が存在していることが示された。この析出相 β'' は最高硬度を示す材料中に多く分散しており、材料強化に対し重要な役割を果たしている。

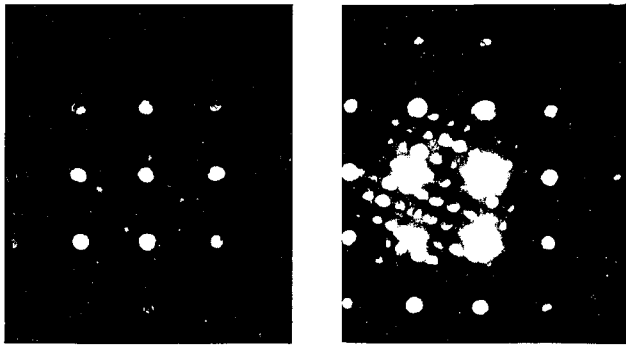
(a) 175°C時効材 (β'')(b) 250°C時効材(斜方晶 β')写真 3 175°C, 250°C各時効材中の析出物の回折パターン (e. b. // $\langle 001 \rangle_{Al}$, 析出物長手方向より電子線入射)

表 2 析出相の構造解析結果

| | Structure of precipitates and orientation relationship between precipitates and Al matrix. |
|-------------|--|
| 175°C aging | <p><i>Monoclinic</i> β''</p> <p>$a=0.714 \pm 0.017$, $b=0.658 \pm 0.013$, $c=0.405$[nm], $\gamma=75 \pm 1^\circ$</p> <p>$\diamond [001]_{\beta''} // [001]_{Al}$ $\diamond [100]_{\beta''} // [3\bar{1}0]_{Al}$ ($[010]_{\beta''} // [230]_{Al}$)</p> |
| 250°C aging | <p><i>Hexagonal</i> β'</p> <p>$a = 0.705$, $c = 0.405$[nm]</p> <p>$\diamond [001]_{\beta'} // [001]_{Al}$ \diamond a-type $[100]_{\beta'} // [100]_{Al}$ b-type $[100]_{\beta'} \angle [100]_{Al} = 18 \sim 22^\circ$ c-type $[100]_{\beta'} // [1\bar{1}0]_{Al}$, $[100]_{\beta'} // [110]_{Al}$</p> <p><i>Orthorhombic</i> β^*</p> <p>$a = 0.672 \pm 0.003$, $b = 0.787 \pm 0.003$, $c = (0.405)$[nm]</p> <p>$\diamond [001]_{\beta^*} // [3\bar{1}0]_{Al}$, $[100]_{\beta^*} // [310]_{Al}$</p> |

4. おわりに

材料特性を支配する組織を制御するためには、析出物、粒界偏析や転位構造などの微視構造と再結晶・粒成長・相変態などの冶金現象との相関関係を定量的に把握することが不可欠である。このことは極限性能を追求した新機能材料の開発のみならず、効率的な材料成分設計・プロセス設計を実現するためには必要である。従来の材料研究もこのような視点に基づいて行われてきてはいたが、解析手法の限界から現象の実体把握にもその限界があった。本稿で紹介したFE-AEMにより得られる情報が析出や偏析の現象解明など材料研究に与えるインパクトは大きいものがあり、更にこの手法を原子オーダーの解析手法であるAP-FIM法やマクロ的な解析手法であるX線解析やEPMA等の手法と相補的・複合的に利用することで、今後の材料研究開発に一層の拍車をかけることができると考えている。

参考文献

- 1) 外村彰：表面科学. 13, 546 (1992)
- 2) Ikematsu, Y. et al. : Electron Microscopy. 2, 265 (1992)
- 3) 丸山直紀 ほか：第8回電子顕微鏡解析技術フォーラム講演要旨集. p.1 (1995)
- 4) Cliff, G. et al. : J. Microscopy. 103, 203 (1975)
- 5) 進藤大輔：分析電子顕微鏡討論会講演集. p.1 (1994)
- 6) Egerton, R.F. : Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope. Plenum press, 1984
- 7) 倉田博基：分析電子顕微鏡討論会講演集. p.7 (1994)
- 8) Budd, P.M. et al. : Light-Element Analysis in the Transmission Electron Microscope. WEDX and EELS, Oxford Science Publications, 1988
- 9) 高橋稔彦 ほか：材料とプロセス. 7, 777 (1994)
- 10) Tarui, T. et al. : 35th MWSP Conf. Proc. ISS-AIME. vol. XXXI, 231 (1994)
- 11) 佐久間健人：日本金属学会会報. 20, 247 (1981)
- 12) Smithells Metals Reference Book. 7th edit. Section 13-19, Butterworth Heinemann, 1992
- 13) 菅野幹宏 ほか：軽金属. 28, 553 (1978)
- 14) 佐賀誠 ほか：軽金属学会春期講演概要. p.111 (1995)