

エネルギーフィルターTEMによる低合金鋼中の ナノ析出物の可視化

Visualization of Nano-precipitate in Low-alloy Steel by Using Energy-filtered Transmission Electron Microscopy

池 松 陽 一^{*(1)} 重 里 元 一^{*(2)} 杉 山 昌 章^{*(3)}
Yoichi IKEMATSU Genichi SHIGESATO Masaaki SUGIYAMA

抄 録

材料の局所領域における元素分布の計測が可能なエネルギーフィルターTEMの特徴と測定原理について概説した。さらに、このエネルギーフィルターTEMを用いてTiを含有する低合金鋼中のナノ析出物を可視化する研究を紹介した。本研究を通して、エネルギーフィルターTEMによる元素分布の計測方法は、Tiなど遷移金属を含有するナノ析出物の可視化に非常に有効な手法であることがわかった。

Abstract

Based on the principle of energy-filtered transmission electron microscopy (EF-TEM), characterization technique for the elemental distribution on local area in materials are discussed. The study for visualization of nano-precipitates in a low-alloy steel including a small amount of titanium by using EF-TEM has been also introduced. Through the study, it was clarified that the measurement of elemental distribution using EF-TEM is quite useful to visualize nano-precipitates containing transition metals such as titanium in low-alloy steels.

1. 緒 言

低合金鋼中の微小な析出物や非金属介在物は、析出強化に利用されるばかりでなく、溶接部の熱影響部において組織の微細化を促進する粒内フェライト変態の反応起点として作用したり、あるいは再結晶粒の成長を抑制するピン止め粒子に利用されるなど、鋼材のミクロ組織の形成において重要な役割を果たしている。最近では、それまでに利用されてきた100nmを超えるサイズの微小析出物ばかりでなく、数～数十nmのいわゆるナノ析出物がミクロ組織の制御に利用されはじめており、そのキャラクターゼーションが重要となりつつある。

透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)は、従来より鋼材のミクロ組織の解析に用いられている。特に、TEMはサイズ数十nmの鋼中のナノ析出物の形態や結晶構造を解析する有効なツールである¹⁾。さらに、従来の熱電子放出型の電子銃に代わり電界放射型の電子銃を搭載した電界放射型透過電子顕微鏡(Field Emission-Transmission Electron Microscope: FE-TEM)では高輝度かつ高干渉性の電子ビームを得ることができる。このFE-TEMに、エネルギー分散型X線分光法(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDS)や、電子エネルギー損失分光法(Electron Energy-Loss Spectroscopy: EELS)の分析システムを搭載することにより、ナノ析出物の組成分

析が可能である^{2,3)}。

EDSでは、各分析点から発生する特性X線を分析することにより、元素の分布状態を示す元素分布像を得ることができる。しかしながら、EDSにおける元素分布の測定では、電子線を走査する方式のため、その測定に長時間を要する。また、鋼中の微小析出物の組成分析で重要となる炭素や窒素などの所謂軽元素の分布測定は、検出感度の問題から通常困難を伴うケースが多い。一方、EELSでは、軽元素に対する検出感度が高いことから、炭素や窒素の元素分布の測定が可能である⁴⁾。

最近、高性能のエネルギーフィルターを搭載した透過電子顕微鏡(エネルギーフィルターTEM)が種々の先端材料のミクロ組織の解析で応用されつつある^{4,5)}。エネルギーフィルターTEMは、入射電子が薄膜試料を透過する際に試料との相互作用に伴い損失するエネルギー量を計測することにより、化学組成や結合状態を分析するEELSをベースにした解析手法である。このエネルギーフィルターTEMでは、EELS本来の電子エネルギー損失スペクトルの測定とともに、エネルギー分光された電子の中で、特定のエネルギーを持つ電子を用いて結像することが可能である。よって、エネルギーフィルターTEMを用いることにより、鋼中のサイズ数～数十nmのナノ析出物について元素分布像による可視化が可能と考えられる。これにより、低合金鋼中の微小析出物の解析が必要とされているナノ析

*⁽¹⁾ 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員 工博
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL:(0439)80-2171

*⁽²⁾ 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員

*⁽³⁾ 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 工博

出物の分散状態の把握が期待される。

そこで、本稿では、エネルギーフィルターを搭載したTEMを用いて、低合金鋼中に存在するナノ析出物の可視化について検討を行った。さらに、得られた観察結果から、低合金鋼中のナノ析出物の解析に対するエネルギーフィルターTEMの有効性について議論を行う。

2. エネルギーフィルターTEMの概要⁶⁾

最近、汎用のTEM用に開発されたエネルギーフィルターは二種類に大別される。一つはTEMの鏡筒内に分光器を組み込むin-column方式と呼ばれるタイプで、オメガ型⁷⁾やCastaing-Henry型⁸⁾などのエネルギー分光器がこれにあたる。他方は、TEMのカメラ室の下部に取り付けるタイプのpost-column方式であり、セクター型の分光器が一般的に用いられている⁹⁾(図1)。いずれの場合も蛍光板上あるいはモニター上に電子エネルギー損失スペクトルを映し出し、特定のエネルギー損失をした電子を装置に備え付けられた専用のスリットによって選択し、電子顕微鏡像や電子回折図形を撮影することができる。in-column方式では、記録媒体にイメージングプレートやスロースキャンCCDカメラのどちらでも利用できるのに対し、post-column方式では、スロースキャンCCDカメラのみが用いられている。両者は光学的にいくつかの相違点があるものの、基本的な原理は同一である。

次に、本研究で主に用いたin-column方式のエネルギーフィルターを搭載した装置を例に取り、エネルギーフィルターTEMの概要について説明する。

図2は、本研究で用いたΩ型のエネルギーフィルターを搭載したTEMの基本構成を示す断面図である。Ω型のエネルギーフィルターは、TEM本体の中間レンズと投影レンズの間に配置されており、試料を透過した電子に対して4つの扇形のマグネットを用いてエネルギー分光を行なう。このΩ型のオメガは電子線をギリシャ文字のΩ字状に曲げて分光することに由来する。

図3(a)は、Ω型のエネルギーフィルターのエネルギー分散を表す模式図である。試料を透過した電子は、対物レンズ、中間レンズを通過した後、エネルギーフィルター内に導入される。エネルギーフィルターの内部では、配置された4つのマグネットがそれぞれ均一な磁場を発生している。このため、エネルギーフィルター内に導

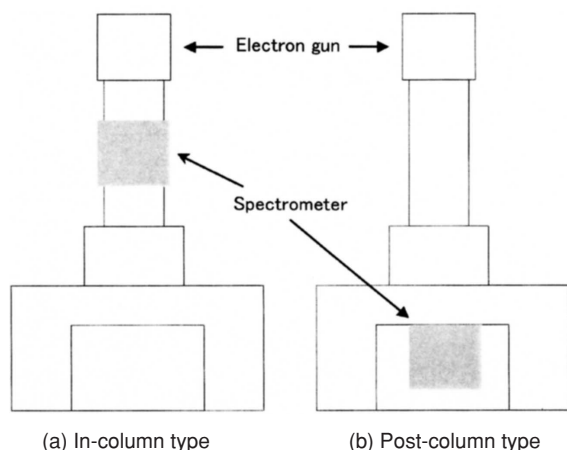


図1 エネルギーフィルターTEMの外観を示す模式図
Schematic figure showing the outward of energy-filtered TEMs

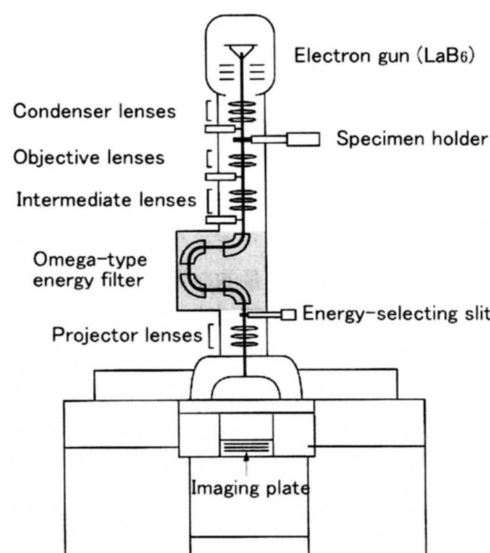


図2 エネルギーフィルターTEMの構成図
Constitution of omega-type energy-filtered transmission electron microscope

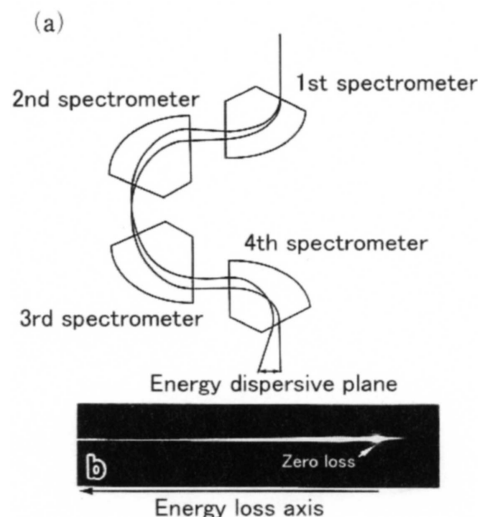


図3 オメガ型エネルギーフィルターのエネルギー分散を示す模式図
(a)と電子エネルギー損失スペクトル(b)
Schematic figure showing energy dispersion of omega-type energy filter (a) and electron energy-loss spectrum(b)

入された電子は速度に応じてその軌道が変化し、エネルギー分散されることとなる。特に、4つ目のマグネットを通過した電子は、大きなエネルギー分散を受け、その結果、後方に図3(b)に示すような電子エネルギー損失スペクトルが形成される。

Ω型のエネルギーフィルターは二重収束の分光器のため、得られる電子エネルギー損失スペクトルは図3(b)に示すような形状となる。この電子エネルギー損失スペクトルを形成する位置に、エネルギー選択スリットが配置されている。電子エネルギー損失スペクトルを観察した後、この選択スリットを挿入し、スペクトル中からある任意のエネルギーを持つ電子を選択する。この選択された電子を用いて結像することにより、エネルギーフィルター像が得られる。このエネルギー選択スリットは、目的に応じてその幅や位置が可変な構造となっており、通常その幅を10~30eV相当に設定し、

フィルター像の観察を行なう。

なお、本研究で用いたΩ型のエネルギーフィルターの詳細については、文献4)を参照されたい。

3. 実験方法

少量のTiを含有する低合金鋼(Fe-0.12mass%C-1.4mass%Mn)を真空溶解炉にて溶製し、圧延した後、これより15mm×15mm×10mmのブロック状の試料を切り出し、試料表面を機械研磨後バフ研磨により鏡面仕上げとした。次いで、非水溶媒系電解液を用いた定電位電解エッチング法であるSPEED法により、研磨表面についてエッチングを施した。エッチング後、試料表面をエタノール溶液に浸漬し洗浄後、自然乾燥させた試料表面からブランクレプリカ法により、析出物TiNを抽出しカーボン膜に支持した。TiNは、低合金鋼で広く用いられている析出物のひとつであることから、今回、解析対象として選んだ。

ナノ析出物の観察は、東北大学多元物質科学研究所のΩ型のエネルギーフィルターを搭載した透過電子顕微鏡(日本電子社製:JEM-2010Ω¹⁰、加速電圧200kV)およびポストコラム型のエネルギーフィルター(Gatan社製:Gatan Imaging Filter モデル678)を装着した透過電子顕微鏡(日立製作所製:HF-2000、加速電圧200kV、電界放射型電子銃搭載)を用いて実施した。なお、Ω型のエネルギーフィルターTEMを用いた実験では、TEM像の撮影に定量的な記録媒体であるイメージングプレート(富士フィルム社製:FDL-UR-V 画素サイズ25μm×25μm)を用いた。一方、post-column型のエネルギーフィルターTEMでは、スロースキャンCCDカメラを利用した。

4. 実験結果と考察

写真1は、レプリカ法により低合金鋼から抽出され、カーボン膜に支持された析出物の明視野像である。サイズ数十nmの板状と考えられるナノ析出物が多数存在することがわかる。さらにEDS分析を行なった結果、スペクトル中に窒素およびTiのピークが存在することから、これらのナノ析出物はTiNであることを確認した。

次に、観察されたナノ析出物TiNから得られる電子エネルギー損

失スペクトルを写真2(a)に示す。このスペクトルは、弾性散乱電子と透過電子からなる強度の大きいゼロロスピークのほかに、非弾性散乱電子からなる細い帯状のスペクトルが観察される。この帯状のスペクトルを良く観察すると、Aで示した領域のように若干信号強度が大きい箇所が存在する。写真2(b)は、この信号強度が大きい領域Aの強度プロファイルであり、402eVおよび455eV近傍にエッジと呼ばれるピークが存在する。それぞれが示すエネルギー損失値の値からこれらのエッジはそれぞれ窒素のKエッジとTiのLエッジに対応することがわかった。次に、窒素のKエッジとTiのLエッジ近傍でエネルギーフィルター像の観察を行なった。

写真3(a)は、ゼロロスピークを構成する電子を用いて結像されたTiNのフィルター像である。また、写真3(b)~写真3(e)は窒素のKエッジおよびTiのLエッジの前後で得られたエネルギーフィルター像である。観察時に用いたエネルギー選択スリットの幅は20eV相当である。エッジ前の領域に存在する非弾性散乱電子を用いて結像したフィルター像がプレエッジ像であり、エッジを形成する非弾性散乱電子を用いて結像したフィルター像がポストエッジ像である。これらエネルギーフィルター像では、析出物であるTiNが支持膜であるカーボン膜に比較して通常の暗視野像のように明るいコントラストとして観察されている。さらに、TiのLエッジの前後で得られる2つのエネルギーフィルター像を比較すると、ポストエッジにおけるフィルター像中のTiNはプレエッジにおけるTiNに比較してより明るいコントラストを呈していることがわかる。

次に、エッジ前後の二枚のエネルギーフィルター像を利用してjump-ratio像を求めた。このjump-ratio像は、式(1)に示したように、ポストエッジ像における各画素の信号強度($I_{\text{post}}(x, y)$)をプレエッジ像中の対応する各画素の信号強度($I_{\text{pre}}(x, y)$)で除算した組成情報となる画像($I_s(x, y)$)である。

$$I_s(x, y) = I_{\text{post}}(x, y) / I_{\text{pre}}(x, y) \quad (1)$$

写真4は、画像処理により得られたTiNのjump-ratio像であり、TiNが軽元素である窒素およびTiの組成情報として明瞭に可視化できることがわかる。

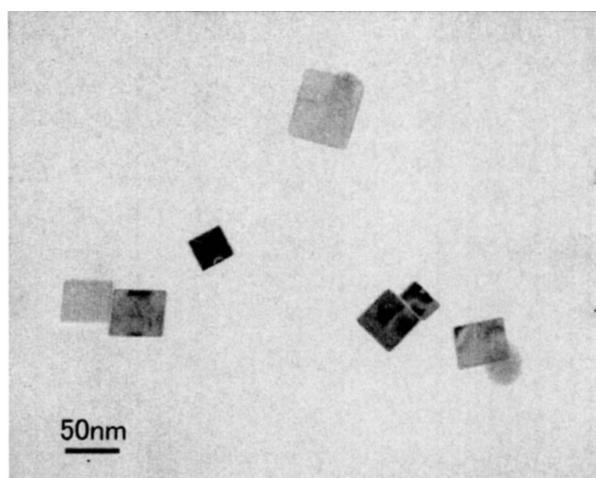


写真1 レプリカ法により抽出された低合金鋼中のナノ析出物の明視野像
Bright-field image of nano-precipitates in a low-alloy steel extracted by replica method

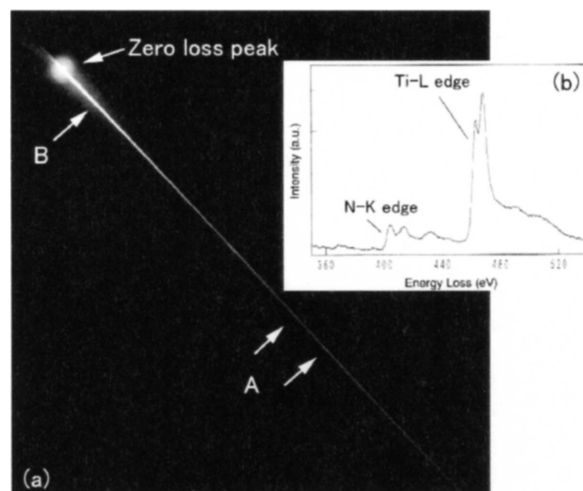


写真2 ナノ析出物から得られる電子エネルギー損失スペクトルとその強度プロファイル
Electron energy-loss spectrum (a) obtained from a nano-precipitate, and intensity profile (b) of a part of the spectrum indicated by letter A

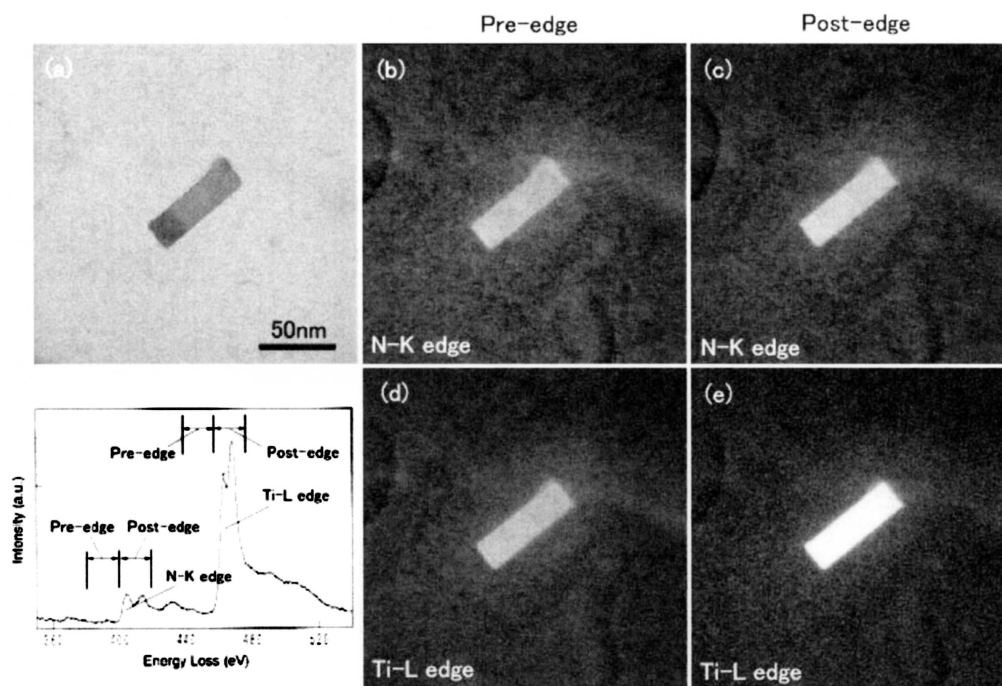


写真3 窒素のKエッジ及びTiのLエッジ近傍で観察されるTiNのエネルギーフィルター像 (a)ゼロロス像, (b)窒素のKエッジのプレエッジ像, (c)窒素のKエッジのポストエッジ像, (d)TiのLエッジのプレエッジ像, (e)TiのLエッジのポストエッジ像
Energy-filtered images of a TiN observed at around N-K edge and Ti-L edge
(a) Zero-loss image, (b) Pre-edge image at N-K edge, (c) Post-edge image at N-K edge, (d) Pre-edge image at Ti-L edge, (e) Post-edge image at Ti-L edge

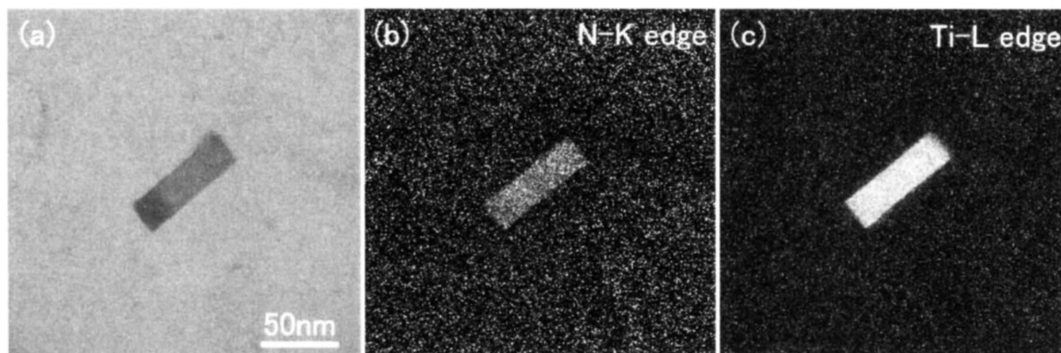


写真4 TiNのゼロロス像(a)とjump-ratio像((b)N-K edge, (c)Ti-L edge)
Zero-loss image (a) and jump-ratio images of TiN ((b) N-K edge, (c) Ti-L edge)

次に、窒素のKエッジ(402eV)やTiのLエッジ(455eV)よりも低エネルギー損失側側に存在し、比較的強度が大きいエッジを利用してTiNを可視化する方法を検討した。図4は、写真2(a)においてBで示したゼロロスピーク近傍の電子エネルギー損失スペクトルの強度プロファイルである。強度の大きいゼロロスピークの脇に、プラズモン励起に伴いエネルギーを損失した非弾性散乱電子からなるプラズモンピークが存在する。さらに、このプラズモンロスピークよりも高エネルギー損失側側である50eV近傍に明瞭なエッジが存在することがわかる。この50eV近傍に存在する明瞭なピークは、そのエネルギー損失値の値からTiのMエッジと判断される。

そこで、このTiのMエッジを利用して、エネルギーフィルター像の観察を行なった。写真5は、エネルギー選択スリットの位置をTi-Mエッジに合わせて結像したフィルター像であり、TiNが明瞭に観察されていることがわかる。これまでに述べてきたように、このTi-

Mエッジよりも高エネルギー損失側側にある窒素のKエッジ(402eV)やTiのLエッジ(455eV)を利用して写真5と同様のフィルター像を得ることが可能である。しかし、これらのエッジの信号強度はTi-Mエッジの信号強度に比較して2桁ほど小さく非常に微弱である。特に、膜厚が厚い観察試料では、これらのエッジにおけるフィルター像のコントラストの強度は非常に弱い。従って、膜厚が比較的厚い試料や薄膜試料におけるナノ析出物の解析では、TiNを明瞭に観察できるTiのMエッジを利用した結像法の方が有利であると考えられる。

写真6は、写真1と同一視野中のTiNをTiのMエッジで可視化したエネルギーフィルター像である。この写真から、TiのMエッジを利用したナノ析出物の可視化法はTiNの分散状態を解析する上で非常に有効であることがわかる。

さらに写真7は、post-column型のエネルギーフィルターTEMを用

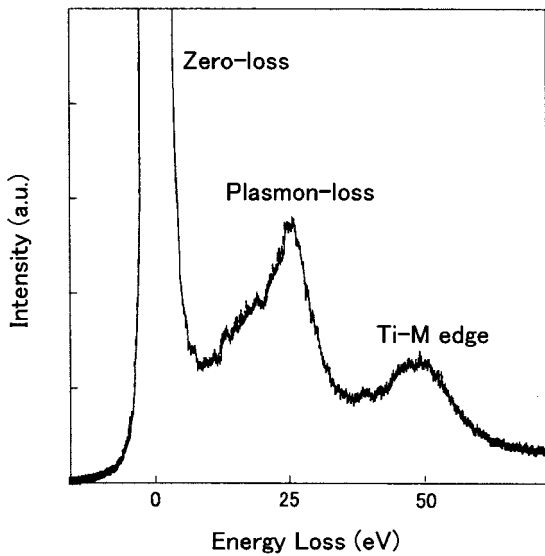


図4 TiNから得られる電子エネルギー損失スペクトルのlow-loss側の強度プロファイル
Intensity profile of low-loss region in electron energy loss spectrum of TiN

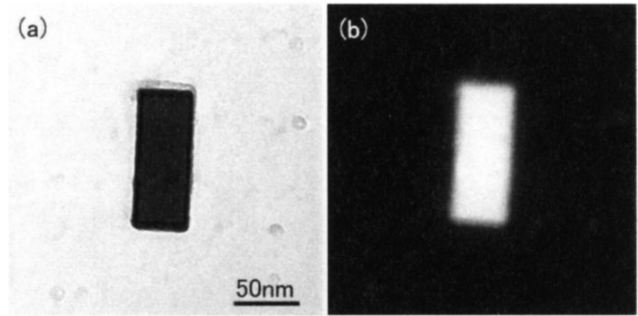


写真7 post-column型のエネルギーフィルターにより得られたTiNのフィルター像 (a)ゼロロス像, (b)Ti-Mエッジを利用したフィルター像
Energy-filtered image of TiN obtained by post-column type energy-filter
(a) Zero-loss image, (b) Energy-filtered image using Ti-M edge

表1 代表的な遷移金属のM殻の内殻エネルギー¹¹⁾
Inner-shell energies for M-shell of typical transition metals

| Atomic number | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 |
|---------------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Element | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu |
| Energy (eV) | 47 | 47 | 48 | 51 | 57 | 62 | 68 | 74 |

いて、TiのMエッジにより結像したTiNのエネルギーフィルター像である。写真6に示したin-column型のエネルギーフィルター像と同様にTiNが明瞭に観察されていることから、このTiのMエッジを利用した結像法は、汎用性の高いpost-column型のエネルギーフィルターTEMにおいても有効な手法であることがわかった。

表1は、低合金鋼中でナノ析出物を構成する代表的な遷移金属のMエッジのエネルギー損失値に相当するM殻の内殻エネルギーを示した表¹¹⁾である。この表よりTiNを構成しているTiのMエッジのエネルギー損失値は47eVであることがわかる。さらに、この表からTiばかりでなく、VやCrなどの他の遷移金属においても40~80eVのエネルギー損失値の範囲でMエッジが存在することがわかる。従って、これらの遷移金属を含むナノ析出物の可視化もエネルギー選択スリットの位置や幅を適切に設定することにより、十分可能であると考えられる。

5. 結 言

本稿では、材料の局所領域における元素分布の計測が可能なエネルギーフィルターTEMの特徴と測定原理について概説した。さらに、エネルギーフィルターTEMを用いて、Tiを少量含有する低合金鋼中のナノ析出物について可視化実験を行った。低合金鋼中のTiNから得られる電子エネルギー損失分光スペクトル中のTiのMエッジを利用して結像することにより、サイズ数十nmのTiNを明瞭に可視化することができた。本研究を通して、エネルギーフィルターTEMによるナノ析出物の可視化技術は、低合金鋼で必要とされているナノ析出物の解析や分散状態の把握に威力を発揮するものと考えられた。なお、エネルギーフィルターTEMでは、電子の非弾性散乱に起因したバックグラウンドの除去により、より鮮明な高分解能像や電子回折図形の観察が可能であることから、ナノ析出物の精密な構造解析への応用も期待される。

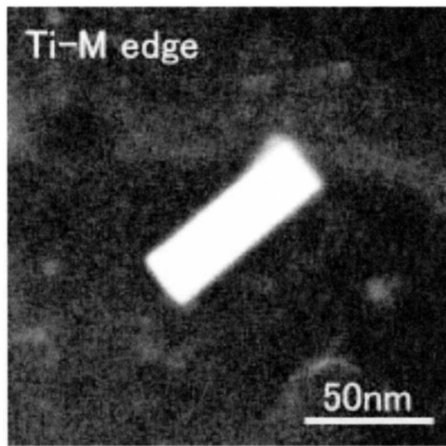


写真5 Ti-Mエッジを利用したTiNのフィルター像
Energy-filtered image of TiN using Ti-M edge

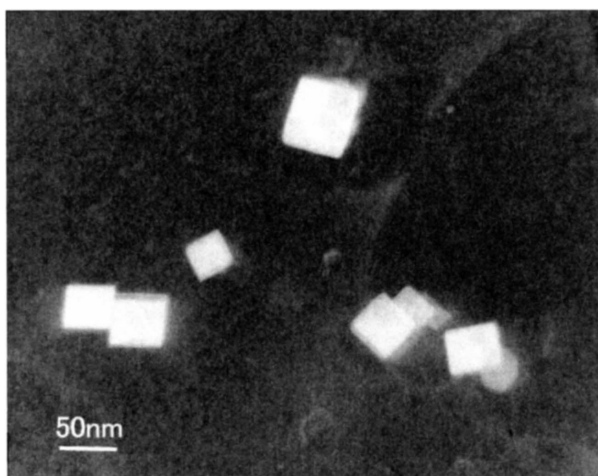


写真6 Ti-Mエッジを利用して得られるエネルギーフィルター像(写真1と同一視野)
Energy-filtered image at the same observation field showing in Photo 1 by using Ti-M edge

謝 辞

Ω型のエネルギーフィルターTEMの利用についてご配慮頂くとともに、得られた観察データについて有益なご助言を頂きました東北大学多元物質科学研究所の進藤大輔教授に感謝致します。

参考文献

- 1) Hirsch, P. B. et al.: *Electron Microscopy of Thin Crystals*. Butterworths, London, 1965, p.1
- 2) 丸山直紀, 植森龍治, 森川博文: 新日鐵技報. (359), 6(1996)
- 3) 杉山昌章: 材料の科学と工学. 40(5), 232(2003)
- 4) 進藤大輔, 及川哲夫: 材料評価のための分析電子顕微鏡法. 共立出版, 1999, p.85
- 5) Reimer, E.(ed.): *Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy*. Springer, 1995, p.1
- 6) 池松陽一, 進藤大輔: までりあ. 40(8), 731(2001)
- 7) Zanchi, G. et al.: *Microscopie Electronique á Haute Tension*. Proc. 4th Int. Conf. for HVEM, Toulouse, 1975, p.55
- 8) Castaing, R., Henry, L.: *C. R. Acad. Sci. Paris*, B255, 76(1962)
- 9) Krivanek, O. L. et al.: *Microsc. Microanal. Microstruct.* 2, 315(1991)
- 10) Shindo, D., Ikematsu, Y., Murakami, Y.: *JEOL News*. 35, 10(2000)
- 11) Egerton, R. F.: *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. 2nd ed. Plenum Press, 1996, p.434