

収差補正STEMによる鉄鋼ナノ組織解析技術

Nano-characterization Technique for Steel Research by Using Aberration Corrected Scanning Transmission Electron Microscopy

重 里 元 一* 谷 口 俊 介 杉 山 昌 章 池 松 陽 一
Genichi SHIGESATO Shunsuke TANIGUCHI Masaaki SUGIYAMA Yoichi IKEMATSU

抄 録

収差補正機能を搭載することで原子レベルの構造観察、元素分析を実現した収差補正STEMについて概説した。収差補正STEMを鉄鋼材料のナノ組織解析に関する課題へ適用した事例として、ボロン添加鋼中の旧 γ 粒界でのボロン偏析を解析した結果、および高強度熱延鋼板中のTiC析出物の解析結果を紹介し、同装置を利用した解析手法が鉄鋼材料のナノ組織解析に極めて有用であることを示した。

Abstract

Nano-characterization of steel by using aberration corrected scanning transmission electron microscopy (STEM) is outlined. The analysis of boron segregation on the prior austenite (γ phase) grain boundary in the boron added steel plate and TiC precipitates in the high strength hot rolled steel sheet were presented. Through these application examples it was found that the aberration corrected STEM was quite useful for nano-characterization in advanced steel.

1. 緒 言

強度や延性など鉄鋼材料の材質に関わる研究開発では、材質を制御する上で重要な因子である析出や偏析、相変態などの冶金学的現象をナノメートルオーダーの視点で解明することが重要である。特に、最近の高強度・高機能鋼材の研究開発では、原子レベルでの組織解析が求められるケースも多くなって来ている。例えば、鋼材の高強度化を図る上で最も広く利用される冶金学的手法に、変態強化と析出強化が挙げられる。変態強化は、鋼の相変態を制御することで鋼材強度を制御する手法であるが、相変態を制御するうえで、結晶粒界や相界面の数原子層領域(幅<1 nm)における微量添加元素偏析が決定的な役割を果たすことが知られている。

また、析出強化では、鋼材のマトリックス中に炭化物や窒化物などの析出物を微細分散させて鋼材の強化を図るが、その際、析出物のサイズや空間分布が鋼材強度を制御する上で重要となる。特に、鉄鋼材料の析出強化については、強化量が最大となる析出物の形態は数 nm から 10 nm 未満である場合が多い。このため、析出制御により、析出

強化量を十分引き出すためには、ナノサイズの析出物の分布、形状、構造や組成に関する情報が必要不可欠となる。このような観点から、高強度鋼材の研究開発を進める上で、現象解明を支える原子レベルの組織観察・解析技術は必須であり、その高度化は喫緊の課題であると言える。

透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope:以下TEMと略す)は、鉄鋼材料のミクロ組織解析ツールとして広範に利用されてきており、鉄鋼材料の研究や開発を支える主要な解析装置の一つである。最近ではTEMに走査(Scanning)機能を付与した走査透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscope:以下STEMと略す)が開発され、局所領域の構造観察能力、元素分析能力がより強化されている。STEMでは、細く集束させた電子線而走査させながら、試料より発生する透過電子や散乱電子を利用して結像を行うことで、粒界、界面や析出物の原子構造を直接的に観察することや、原子番号を強く反映した像観察が可能である。また、試料より発生する特性X線などの信号を検出することで組成分析が可能であり、電子線走査機能と同期させることで元素マッピングを容易に行うことができる。

* 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員 Ph.D 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL:(0439)80-3107

TEM, STEMを用いて像観察や元素分析をするには、電子線を試料上に照射し、走査し、試料を透過した電子線を結像させるが、そのために、磁界レンズを用いて電子線の軌道を制御している。しかしながら、磁界レンズには球面収差、色収差といった収差が含まれるため、従来のTEM, STEMの像分解能、元素分析の空間分解能には収差による制限があり、通常のTEM, STEM(加速電圧200~300kV)では、像分解能は約0.2nm、元素分析の空間分解能は1nm程度に留まっていた。

収差補正STEMには、電子線を集束する際に障害となる照射系レンズの球面収差を補正するための補正機構が内蔵されている。この機構により球面収差をほぼゼロに補正することができる^{1,3)}。これにより、像分解能、元素分析の空間分解能ともに0.1nm以下となり、鉄鋼材料中のナノ析出物や粒界偏析の解析で求められているサブナノメートルレベルの解析が期待される⁴⁾。

本稿では、鉄鋼材料のナノキャラクタリゼーションに威力を発揮すると考えられる収差補正STEMの装置概要や球面収差の補正機構について概説する。さらに、鋼材中のナノサイズ析出物の解析や、結晶粒界に偏析した微量添加元素の濃度プロファイルの計測など、原子レベルの解析課題に収差補正STEMを活用した事例を紹介する。

2. 収差補正STEMの原理と装置構成

図1は、本研究で用いた収差補正STEMの構成図である。TEM, STEMにおける収差補正器の利用方法は、照射系と結像系に大別される。STEMの場合、試料上に照射する電子線をどこまで細く集束させることができるかが、像および元素分析の分解能を決定するため、照射系レンズの収差補正が重要となる。一方、TEMの場合、試料との相互作用の結果として試料下面に形成される電子線強度分布を、できるだけ正確に像として結像させることが高分解能像観察にとって重要である。従って、収差補正“TEM”では、結像系レンズの収差を補正することになる。さらには、照射系、結像系両方に収差補正機構を搭載した“ダブルコレクター”と呼ばれる電子顕微鏡も可能である。

本研究に用いた装置は、元素分析機能を重視したため、照射系の球面収差補正器を採用しており、照射系レンズの下に配置されている。レンズの球面収差補正のおおまかな描写は、凸レンズと凹レンズを用いて示される(図2)。凸レンズ機能を持つ磁界レンズによって電子線は試料上に集束されるが、試料面上での電子線は球面収差による拡がり(焦点のぼけ) δ_s を有する。

$$\delta_s = C_s \alpha^3 \quad (1)$$

ここで、 C_s は対物レンズの球面収差係数であり、 α は対物レンズの開き角である。従来のSTEMでは、照射系レンズが持つ球面収差のため、式(1)に示す電子線の拡がりを避けることが出来ず、元素分析の空間分解能は1nm程

度であった。

一方、収差補正STEMでは、凹レンズに対応した収差補正器が搭載されており、凸レンズの球面収差をキャンセルするよう凹レンズ機能を調整することにより、球面収差をほぼゼロにすることができる。これにより、元素分析時の空間分解能として0.1nm以下を実現することができ、原子サイズ分解能での組成分析が可能となる。

本装置の加速電圧は80~300kVの範囲で可変である。鉄鋼材料の場合、Siなどの半導体やCを主体とする有機材料に比べて電子線が透過しにくいいため、高加速電圧が有利なことが多い。加速電圧を300kVとすることで、比較的厚い試料(~0.2 μ m)でも観察可能となり、転位組織観察やその場観察も可能である。一方で、高加速電圧の電子線は試料に損傷を与える可能性がある。特に、原子サイズレベルにまで電子線を絞り込んで像観察や元素分析を行う場合、電子線照射にともなう試料損傷の問題は深刻になることがある。そのような場合、低加速電圧の利用が有効である。鉄の場合、100kV以下にすると損傷の影響はほとんど

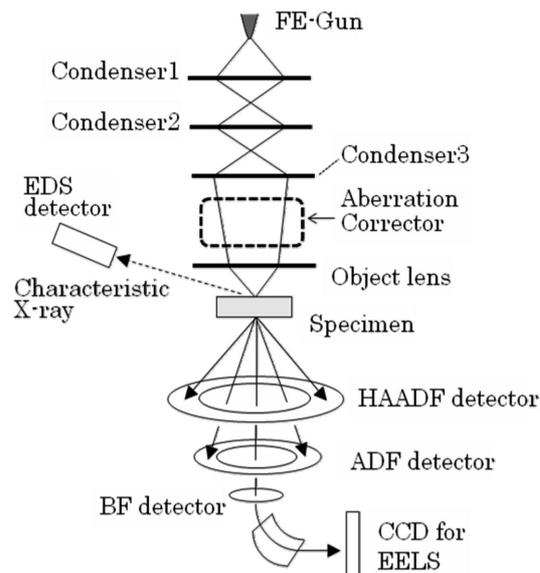


図1 収差補正STEMの構成図
Configuration diagram of Aberration Corrected STEM

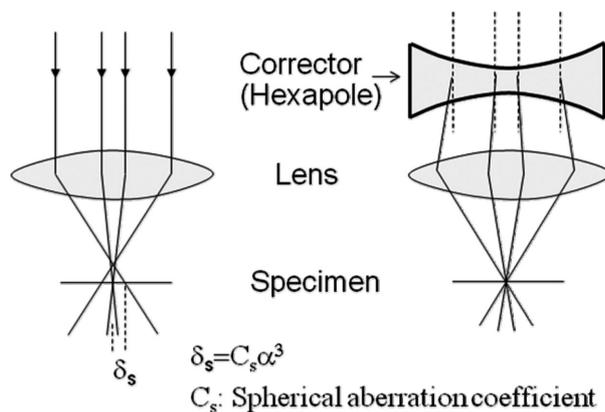


図2 球面収差補正の概念図
Conceptual diagram of aberration correction

なくなる。このような観点から、加速電圧が80～300kVの範囲で可変であることは、鉄鋼材料解析において極めて有効である。

0.1nm以下という超高分解能での像観察、元素分析を実現しようとした場合、上述のような装置性能だけでなく、装置の設置環境も重要である。床振動、室温変動、電圧変動、磁場変動、音響などは、すべて装置安定性を妨げる因子である。本装置は、これら外部擾乱に対して徹底的に対策を講じた設置環境を準備し、その環境下で装置を稼働させている。これにより、定常的にSTEM像分解能0.1nm以下を実現することができている。

3. 鉄鋼材料のナノキャラクタリゼーションへの応用

3.1 高分解能STEM像の観察

収差補正STEMの像分解能を評価するために、シリコンおよび鋼(Fe-0.1%C-1.5%Mn-0.5%Si)のHAADF(高角度環状暗視野: High Angle Annular Dark Field)像を観察した。図3にその観察結果を示す。

HAADFは、試料から高角度に散乱した電子を環状検出器で検出して結像する観察手法である。STEM像の観察において、電子線を原子サイズに集束させ、電子線入射方向が原子列に平行になるよう試料方位を微調整して観察すると、電子線を原子列上に照射した場合には電子線は強く散乱され、原子列の間に照射すると高角度への散乱はほとんど起こらない。その結果、原子配列像を観察することができる。この手法では、高分解能“TEM”像と違い、電子線の干渉による格子縞を見るのではなく、原子位置を直接的に観察するため、結晶粒界などの周期構造の乱れた領域でも原子配列観察が容易である。また、高角度散乱強度は原子番号の二乗に比例するため、原子番号を顕著に反映した(重い元素ほど明るい)像が観察できる。

しかしながら、HAADF像は細いビームを試料上で走査して得られる像であるため、原子配列像を観察するには、(i)電子線が原子サイズ以下に集束できていること、(ii)像取得中(通常、一枚の像取得に数十秒程度かかる)、電

子線と試料が原子サイズレベルで安定していること、が必要となる。逆に、HAADF像で原子配列像が観察できるということは、電子線径が原子サイズ以下であり、電子線のステップ幅が一定であり、試料が原子レベルで静止しているということの証明になる。

図3(a)、(b)は、シリコン単結晶について、電子線を[110]方向から入射した際に得られるHAADF像である。新日本製鐵保有の従来型STEM(加速電圧200kV)を利用して観察した像では、床振動などの設置環境の影響もあり、シリコンの原子配列は明瞭に観察されていない(図3(a))。一方、収差補正STEMでは、図3(b)に示すように、視野全体に渡って、シリコンの原子配列が明瞭に観察されていることがわかる。図3(c)は、図3(b)の中心位置を拡大した写真であり、Si原子がダンベル状に二個並んだ明るいコントラストが観察される。この二つのSi原子間の距離は、0.136nmであることより、非常に高い空間分解能でシリコンの原子列が観察されることがわかる。さらに、このHAADF像をフーリエ変換により評価した結果、その像分解能は約0.09nmであった。この高分解能HAADF像の観察では、撮影に約40秒費やしている。得られた像に像のゆらぎは殆どみられないことから、電子ビームが非常に安定に走査されていることがわかる。このことは、以下の章で述べる原子レベルでの組成分析の測定の際に、電子ビームの位置ずれや観察試料のドリフトなどがなく、高精度な分析を実現できることを意味している。なお、図3(d)に示すように、高分解能HAADF像観察は α -Feでも可能であり(電子線を[111]方向より入射して観察)、鉄鋼材料のナノ組織解析への有用性も確認された。

3.2 鋼中ナノ析出物TiCの組成分析

第1章で述べたように、鋼材の高強度化を図る上で、ナノサイズ析出物は析出強化に寄与しており、そのキャラクタリゼーションが重要となっている。ここでは、鋼材中のナノサイズのTiC析出物を解析した結果について言及する。

収差補正STEMを用いて析出強化二相鋼中の析出物観察を試みた。析出強化二相鋼はマルテンサイトとフェライ

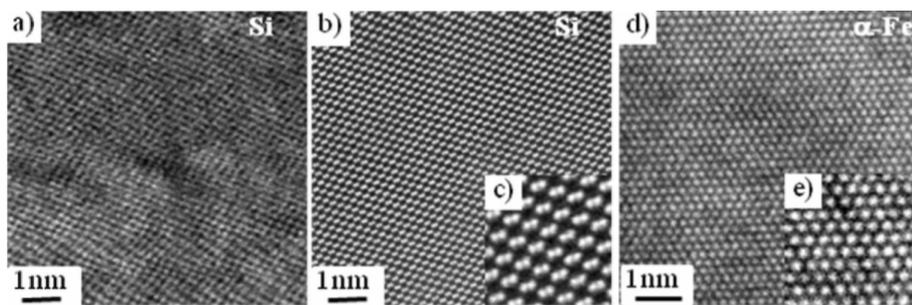


図3 従来型STEMおよび収差補正STEMで観察したSi, α -Feの原子配列像(HAADF像)

(a)従来型STEM, Si[110]入射, (b), (c)収差補正STEM, Si[110]入射, (d), (e)収差補正STEM, α -Fe[111]入射
HAADF images of Si and α -Fe (a)Si observed from [110] with conventional STEM, (b),(c)Si observed from [110] with aberration corrected STEM, (d),(e) α -Fe from [111] with aberration corrected STEM

ト相の二相組織となっているが、硬質のマルテンサイトと軟質のフェライト相で硬度差が大きすぎると、マルテンサイト/フェライト界面が破壊の起点となり、加工特性に悪影響を及ぼす場合がある。そこでフェライト相を析出強化することで、二相の硬度差は緩和され、加工性改善を図ることができる。観察、解析に供した材料の化学組成を表1に示す。この組成の鋼インゴットを溶製し、熱間圧延、冷間圧延した後、連続焼鈍炉で焼鈍した。熱間圧延、冷間圧延、焼鈍条件を図4に示す。このようにして製造した鋼材を、機械研磨と化学研磨により50~70 μ m厚さまで薄くし、打ち抜きにより3mm径のディスクとし、電解研磨法にてTEM/STEM観察用試料とした。この鋼材の機械特性を引張り試験により測定した結果、鋼材強度は1200MPa超であり、非常に高強度の鋼が得られている。

図5はこの鋼材を比較的低倍率で観察した明視野STEM像である。黒いコントラスト部分はマルテンサイト粒、白いコントラスト部分がフェライト粒であり、この鋼材がマ

表1 析出強化二相鋼の化学組成
Chemical compositions of the precipitation hardened dual phase steel

(mass%, * ppm)				
C	Si	Mn	Ni	B*
0.15	1.72	2.09	3.0	10

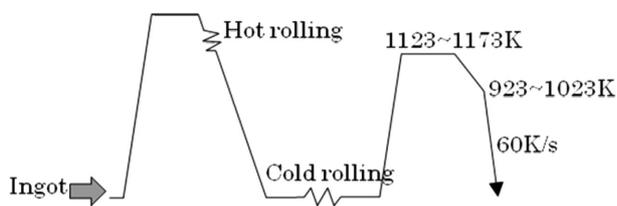


図4 析出物観察に用いた鋼の製造条件
Manufacturing process of the steel used for the observation of precipitates

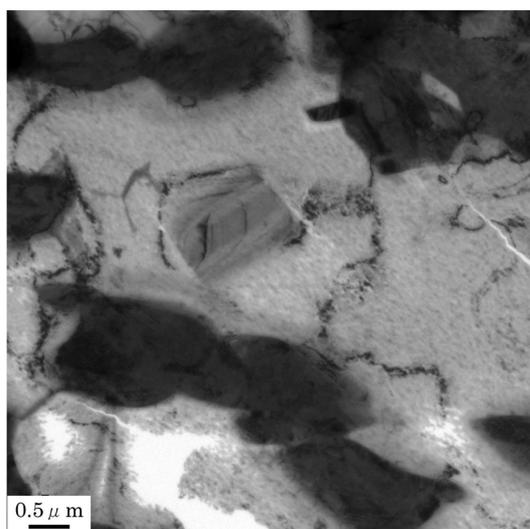


図5 析出強化二相鋼の組織(低倍でのSTEM明視野像)
Microstructure of the precipitation hardened dual phase steel (STEM bright field image at low magnification)

ルテンサイト/フェライト二相組織になっていることがわかる。フェライト粒内を高倍率で観察すると図6に示すような微細な析出物が多数観察される。図7は、析出物中央部分に電子線を照射して測定した電子エネルギー損失分光(Electron Energy-loss Spectroscopy: EELS)スペクトルである。Tiのピークが検出されており、Ti析出物であることがわかる。電子線を走査しながら各点でEELSスペクトルを取得し、各スペクトルから得られたTiのピーク強度から作成したTiマッピング像を図8に示す。これらの結果から、フェライト粒内には大きさ約5nmのTi析出物が分散していることがわかる。

このように、収差補正STEMを利用することで、鋼のミクロ組織を比較的低倍率から原子分解能の高倍率まで連続的に観察することができ、鋼中に分散したナノ析出物の分散状況や組成分析が可能である。

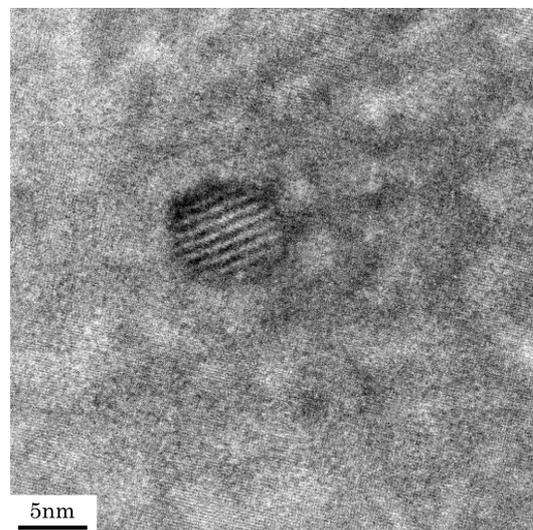


図6 フェライト相中の析出物(STEM明視野像)
STEM bright field image of the precipitate in ferrite phase

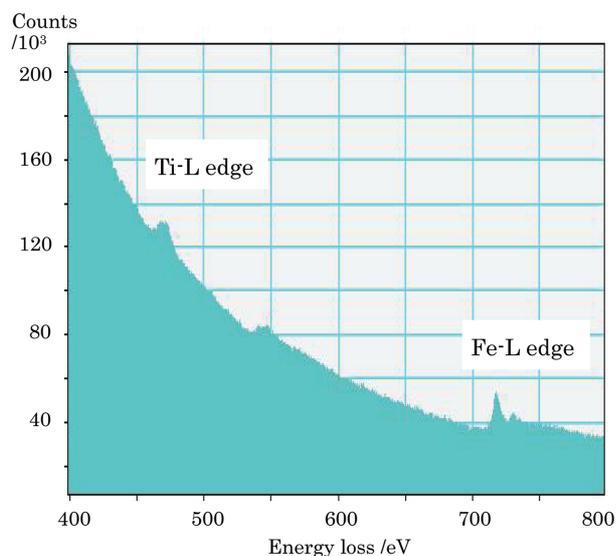


図7 フェライト相中の析出物部分から得られたEELSスペクトル
EELS spectrum obtained from the precipitate in ferrite phase

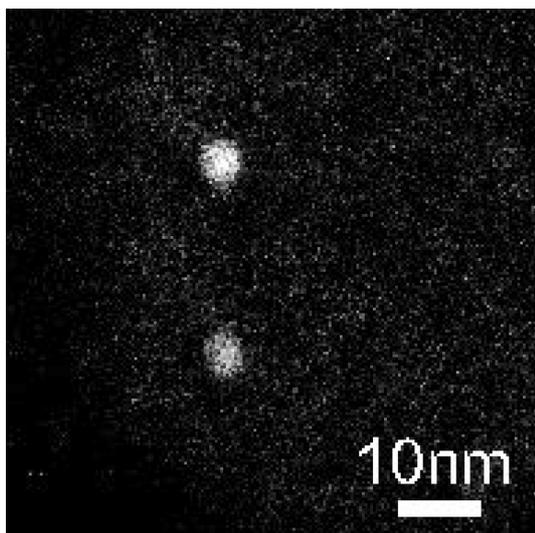


図8 フェライト相中析出物のEELS-Tiマッピング像
EELS-Ti mapping image of the precipitate in ferrite phase

3.3 粒界偏析Bの濃度プロファイルの計測

Bを微量添加することにより、鋼材の焼入れ性が向上し、鋼材強度が上昇することが従来から知られている。このB添加による焼入れ性向上効果は、数ppm程度の微量添加で効果が発現し、NiやMo、Crなど焼き入れ性確保のために添加される高価な合金元素の削減ができるため、低コストでの高強度鋼製造が期待できる。このため、Bは高強度鋼材を開発する上でも重要な元素のひとつに位置付けられている。

微量添加Bによる焼入れ性の向上は、高温で鋼がオーステナイト(γ)相となっている状態でBが結晶粒界(γ 粒界)に偏析し、冷却中に結晶粒界で起こるフェライト(α)変態を抑制することによるものと考えられている。 α 相への変態が抑制された結果、マルテンサイトやベイナイト組織が形成され高強度化する。 γ 粒界でのB偏析を捉えることが、従来からいくつかの解析手法で試みられてきた。例えば、二次イオン質量分析(SIMS)を利用することで、旧 γ 粒界にBが粒界近傍に偏在している様子が観察されている⁶⁾。しかしながら、SIMSでは分析の空間分解能が不十分であるため、粒界近傍でのBの存在状態(析出しているか固溶状態であるか)が分からない。 α 変態抑制にはBが粒界に固溶した状態で存在することが重要であるため、変態挙動解明のための情報がSIMS分析では得られない。

また、アトムプローブを用いた測定⁷⁾では、高い空間分解能でBを検出できるものの、 γ 粒界を狙った測定が難しく、変態挙動に関する定量的な情報としては得られていない。従来型STEMを利用した局所分析も試みられてきたが、分析時の空間分解能の制約から、 γ 粒界に偏析したBを検出し、粒界近傍でのB分布を定量的に計測することは困難であった。そこで、収差補正STEMを利用することで、 γ 粒界近傍に偏析していると考えられるBの測定を試みた。

実験に供した鋼材の化学組成を表2に示す。Fe-0.05%

C-1.5%Mnをベースに、Bを11ppm、Moを0.5%添加した鋼材を真空溶解炉で溶製した。このインゴットに図9に示すような熱処理を施した。1223Kで60s保持した後、30K/sの冷却速度で923Kまで冷却することで、Bが γ 粒界近傍の比較的広い範囲に分布する非平衡偏析^{8,9)}が生じることを想定している。また、923Kから急冷することで、 γ 相からマルテンサイト変態させており、高温での γ 粒界位置を室温まで保持している。得られた粒界はマルテンサイト粒界であるが、元の γ 粒界であることから旧 γ 粒界と呼ばれる。この鋼材から、集束イオンビーム加工装置(Focused Ion Beam:FIB)を用いて、旧 γ 粒界を含む領域(約 $10 \times 10 \times 3 \mu\text{m}$)を抽出し、Mo製の試料台に固定し、さらに $0.1 \mu\text{m}$ 以下の厚さまで薄片化し、STEM解析用試料とした。

作製した薄片試料の暗視野STEM観察像を図10に示す。中央の線状のコントラストが旧 γ 粒界である。この旧 γ 粒界について、白線で示したように粒界を横断するようにして組成分析を実施した。分析の際に利用した電子線のプローブサイズは、 $0.1 \sim 0.2 \text{nm}$ である。図11は、粒界直上より得られたEELSスペクトルである。188eV付近にBの存在を示すピーク(B-Kエッジ)が明瞭に観測されている。図12は、各測定点のEELSスペクトルからB濃度を求め、粒界からの距離に対してプロットしたグラフである。この図から、旧 γ 粒界近傍にBが偏析していることが明らかである。粒界上でのB濃度は約6at%に達している。

表2 B添加鋼の化学組成
Chemical compositions of B added steel
(mass%, *ppm)

C	Mn	S*	Ni	Mo	Ti	Al	N*	B*
0.05	1.50	5	3.0	0.5	0.006	0.03	15	11

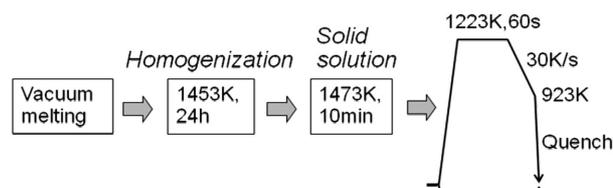


図9 B偏析測定に用いた鋼の製造条件
Manufacturing process of the steel used for the measurement of B segregation

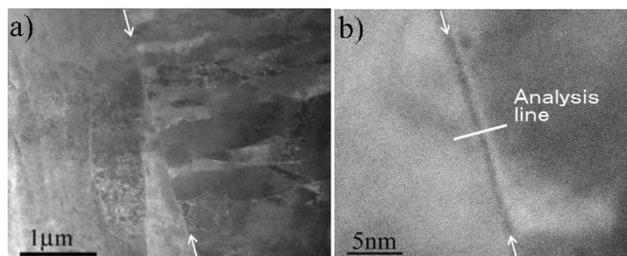


図10 B添加鋼中の旧 γ 粒界(STEM暗視野像)
STEM dark field images of the prior γ grain boundary in B added steel

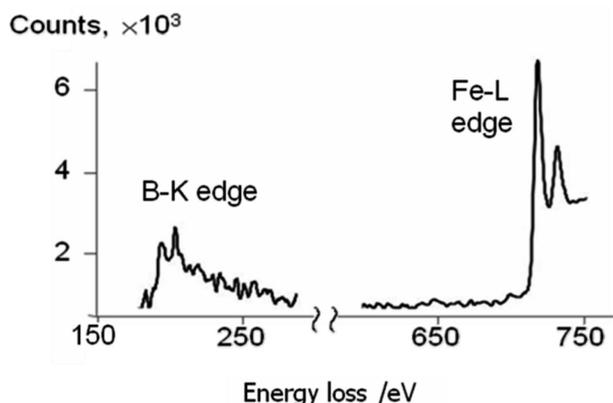


図11 B添加鋼の旧 γ 粒界上で得られたEELSスペクトル
EELS spectrum obtained from the prior γ grain boundary

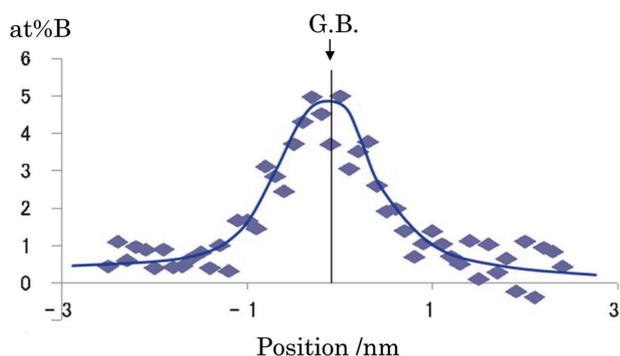


図12 旧 γ 粒界近傍でのB濃度分布の一例
An example of B profiles measured around the grain boundary

以上の結果から、Bが旧 γ 粒界に偏析することは示された。しかしながら、B添加による α 変態抑制のメカニズム解明には、粒界上でのB濃度や、粒界近傍でのB濃度分布を定量的に評価することが必要である。そのためには、STEM-EELS測定で得られるB濃度値の定量性を検討しなければならない。この方法で測定されるB濃度値に影響する因子として、電子線に対する粒界の傾斜角度、試料中での電子線の散乱による電子線の広がり、EELSスペクトルのバックグラウンド補正、EELSスペクトルから濃度に換算する際に用いる各元素の散乱断面積などが考えられる。現在、我々のグループでは、これらの因子の影響を定量的

に評価し、粒界近傍におけるBの濃度分布を正確に把握する試み¹⁰⁾を進めている。

4. 結 言

本稿では、収差補正STEMの原理と新日本製鐵に導入した装置構成について概説するとともに、鉄鋼材料の現象解明において重要な問題となっている析出や偏析などの解析課題について適用した例を紹介し、鋼材中のマイクロ組織をサブナノメートル分解能で計測できることを示した。今後、収差補正STEMの鉄鋼への応用を進めるとともに、収差補正STEMの性能を最大限発揮するための試料作製技術、EELS、EDS（エネルギー分散型X線分光分析）などの元素分析技術の定量性向上、HAADF像の定量解釈などの技術深化に取り組んでいくことで、収差補正STEM技術が、次世代の鉄鋼材料の開発で必要とされているナノキャラクタリゼーション技術として、中心的な役割を果たしていくことを期待している。さらに、新日本製鐵で原子レベル解析の一翼を担う3次元アトムプローブ装置との相補的活用、有機的連携を図ることで、鉄鋼材料の研究開発をさらに加速させることが可能と考えている。

参考文献

- 1) Haider, M. et al.: Nature. 392, 768(1998)
- 2) Dellby, N. et al.: J. Electron Microsc. 50, 177(2001)
- 3) Batson, P.E., Dellby, N., Krivanek, O.L.: Nature. 418, 617(2002)
- 4) 阿部英司, Lupini, A., Pennycook, S.J.: 電子顕微鏡. 38, 142 (2003)
- 5) Shyne, J.C., Morgan, E.R., Frey, D.N.: Trans. ASM. 48, 265(1956)
- 6) Karlsson, L. et al.: Acta Metall. 36, 25(1988)
- 7) Karlsson, L. et al.: Acta Metall. 36, 35(1988)
- 8) Tingdong, Xu., Shenhua, S., Zhexi, Y.: Acta Metall. 37, 319(1989)
- 9) Karlsson, L. et al.: Acta Metall. 36, 25(1988)
- 10) Shigesato, G., Fujishiro, T., Taniguchi, S., Hara, T., Ikematsu, Y., Sugiyama, M.: Proceedings of the 17th International Microscopy Congress. 2010, M8-8



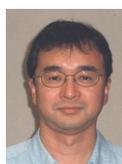
重里元一 Genichi SHIGESATO
先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員 Ph.D
千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511
TEL:(0439)80-3107



谷口俊介 Shunsuke TANIGUCHI
先端技術研究所 解析科学研究部 研究員



杉山昌章 Masaaki SUGIYAMA
先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 工博



池松陽一 Yoichi IKEMATSU
先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 工博