

TEMによる原子レベル元素定量解析

Quantitative Analysis of Alloying Elements at Atomic Scale Using TEM

網野 岳文*
Takafumi AMINO

抄 録

鉄鋼材料特性は、材料を構成する組織によって大きく変化しうる。そのため、組織を形成する各結晶の相変態メカニズムを理解することが材料設計にとって不可欠である。相変態現象の調査においては、相変態の進行している場所、すなわち粒界、界面の状況を観察することが重要である。(走査)透過電子顕微鏡(S/TEM)法は、ナノメートル・原子スケールオーダーでの結晶構造や元素分布を明らかにする強力なツールである。粒界、界面近傍の元素濃度分布測定結果の事例を紹介し、S/TEMによる原子レベル元素定量解析が相変態メカニズム解明に有効であることを示した。

Abstract

Steel properties are able to change greatly depending on the steel microstructures. Understanding of transformation mechanisms of respective grains in the microstructures is indispensable. In the investigation of transformation phenomena, it is important to observe the state of grain boundary /interface. Scanning/Transmission Electron Microscopy (S/TEM) is powerful tool for clarifying the crystal structures near the grain boundary and the concentration distribution of alloying elements in nanometer or atomic scale. Through the examples of concentration distributions of alloying elements near the interface, it was shown that quantitative analysis of alloying elements in atomic scale using S/TEM was effective for clarifying of transformation mechanisms.

1. 緒 言

鉄鋼材料の特性は、材料を構成する各結晶粒の配置、サイズ、形状や相分率によって大きく変化する。そのため、材料特性を制御するためには、各結晶粒の形成すなわち、相変態のメカニズムをきちんと理解し、利用していくことが重要である。

相変態の挙動は、相変態の起きているその場の状況に大きく依存する。特に結晶粒界、界面近傍のナノレベルの結晶構造や元素分布は、相変態挙動に大きな影響を及ぼす。そのため、粒界、界面近傍の結晶構造観察や元素分布の調査は、相変態を理解するうえで重要である。相変態の挙動は、濃度が1%異なるだけで大きく変わりうる。そのため、メカニズム調査のための元素分布測定においては、元素の濃淡だけでなく、濃度として定量的に評価することが重要である。

透過電子顕微鏡(TEM)および走査透過電子顕微鏡(STEM)は、結晶構造と元素分布を同時に取得できるため、

相変態挙動の調査に有効なツールである。近年、収差補正機能を搭載したS/TEMが普及し、S/TEMによるナノメートルもしくはオングストロームの分解能で結晶構造観察や元素分布測定が可能になってきた。この能力は、結晶粒内の元素濃度だけでなく粒界、界面偏析のような1nmを切るような狭い領域の特異な元素の濃化を、明瞭に検出することを可能にした。

鉄鋼材料における粒界偏析が注目される相変態挙動では、アロトリオモルフフェライトの成長¹⁾やベイナイト変態停留現象²⁾における寄与が議論されており、粒界偏析や粒界近傍の濃度分布測定結果がメカニズム解明に寄与する。

Fe-C-X系モデル合金(Xは置換型元素、例えば、Mn, Mo, Niなど)中のアロトリオモルフフェライトの成長においては、界面を挟んでオーステナイト側とフェライト側のCとXの局所平衡(LE)が成り立って成長するモードと、界面の移動が高速な段階ではXの拡散が間に合わず、Cの局所平衡のみが成り立つモード(Para-Equilibrium: PE)

* 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員 博士(工学) 兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891

が提唱されている。LEモードはさらに、2つに分けられ、Xの長距離拡散、すなわち分配が起こる分配局所平衡 (Partition Local Equilibrium: PLE) と、Xの長距離拡散は起こらず、界面を挟んだフェライトとオーステナイトの界面との接点でのみ局所平衡が起こる不分配局所平衡 (Non Partition Local Equilibrium: NPLE) が提唱されている。さらに、フェライト粒はPEモードもしくはLEモードで成長し続けるわけではなく、成長モードが遷移することも指摘されている^{2,6)}。

また、フェライト成長において、Xと界面との親和力が無視できない場合、界面偏析およびそれによって生じる Solute Drag (SD) 効果もしくは、Coupled Solute Drag 効果 (本稿ではこれらをまとめてSD効果と呼ぶ) を考慮する必要が生じる^{3,4,7)}。これらの成長モードとSD効果の関係は、明確に結論されたとは言えない状況にある。

また、低炭素鋼にMo、NbやBを添加した材料では、等温保持によって上部ベイナイト変態させると、状態図で予想された変態率までベイナイト変態が進行せず、途中で変態の進行が停滞する変態停留現象が起きる。このメカニズムには、CとXとの複合型のSD効果によってベイナイト粒の成長が止まる説、変態停留はベイナイトの本質的な特徴であり、ベイナイトの生成割合まで形成した後、添加元素がフェライト/パーライト変態を抑制した結果生じるとする説、および、オーステナイト相中の炭素濃度が T_0 組成になった時点でベイナイト変態が終了するとする説が提唱されている。これらのうち、1つ目の説は、SD効果、すなわち界面偏析によるもので、2つ目、3つ目の説は、界面偏析によらないものである。

上記の2つの例はいずれも、界面近傍の添加元素濃度分布を調査することで、相変態メカニズムの解明に寄与する結果が得られると期待される。

収差補正STEM法で元素分析するには、電子エネルギー損失分光 (EELS) 検出器もしくはエネルギー分散型X線分光 (EDS) 検出器を用いて測定することが一般的である。新日鐵住金(株)所有の収差補正STEM (FEI社製 Titan 80-300 Cubed) は、両方の検出器を備えており、元素濃度測定が可能である。

本稿では、Fe-C-Mn系モデル材を用いたフェライトアロトリオモルフの成長界面近傍およびFe-C-Mn-Mo系モデル材を用いたベイナイト変態停留の界面近傍に対して、それぞれ、EELS法、EDS法を用いた濃度分布測定結果を示し、相変態メカニズムについて考察するとともに、粒界、界面偏析や粒界、界面近傍の濃度分布測定技術について紹介する。

2. アロトリオモルフ成長端近傍のMn濃度分布測定

アロトリオモルフフェライトの成長挙動と界面近傍の元素分布との関係を調べるために、Fe-0.12C-2.0Mn (mass%)

材を1373K、60s保持にてオーステナイト化し、973Kにて等温保持後急冷されたサンプル (等温保持時間は、30s、300s、3000s、10000sの4種類) のフェライト粒成長端近傍のMn濃度分布をSTEM-EELS法により測定した例を示す⁸⁾。

EELS測定においては、電子線がサンプル中で散乱により広がったり、測定中にサンプルが僅かに移動したりするため、それらの影響をできる限り抑制する必要がある。電子線の広がりを抑えるにはサンプル厚さを薄くすることが必要であるが、薄くしすぎると、定量評価に必要な時間が増大し、測定中のサンプルの移動量が大きくなるという懸念がある。そこで、本測定では、サンプル厚さを20から30nmとして測定した。本測定では、約16sの積算でMn濃度0.2mass%程度の精度でできた。その際、サンプルの測定中の移動は、サンプルを動かした時点から徐々に移動速度が低下するため、0.3nm/16sになるまで待ってから測定した。

図1に、580eV-740eVのEELSスペクトルの測定例を示す。EELS測定には、収差補正STEM (FEI社製 Titan 80-300 Cubed) を用いた。本実験結果では、 $\pm 0.2\text{at}\%$ の精度でMn濃度が評価された。

図2に、上記4サンプルの界面近傍のSTEM像と元素濃度分布を測定した場所を示す。測定方向はフェライト/オーステナイト界面に垂直にフェライト側からオーステナイト側に向かって測定した。図中の(a)から(d)はそれぞれ、30s、300s、3000s、10000s保持材に対応する。図中の1は広域視野のSTEM像であり、2は測定個所の拡大像である。 α はフェライト、Mはマルテンサイト、RAは残留オーステナイトを示す。

上述したように、入射電子線の広がりやサンプルドリフトのためにシグナルが得られた領域は、入射電子線のサイズよりも広い。測定領域の広がり要素としては、上記の他に入射電子線の収束角やEELSの取り込み角、界面位置においては、界面と電子線が完全に平行でないことも挙げられる。ここでは、上記をまとめてブロードニング因子と呼ぶこととする。

試料中の電子線散乱にはDoigら⁹⁾の式

$$I(r, t) = I_0 \{ \pi(2\sigma^2 + \beta t^2) \}^{-1} \exp(-r^2/(2\sigma^2 + \beta t^2)) \quad (1)$$

を使用した。ここに、 I は電子線中心からの距離 r と試料深さ t に対する電子線強度、 I_0 はトータルの電子線強度、 σ は入射電子線直径、 β は

$$\beta = 500(4Z/E_0)^2(\rho/A) \quad (2)$$

である。ここに、 Z は平均原子番号、 E_0 は加速電圧、 ρ は原子密度、 A は原子量である。また、電子線収束角は24mrad、EELS取り込み角は15mrad、サンプルドリフトは1測定点当たり0.3nmとした。

図3は、上記のブロードニング因子を考慮した試料深さに対する電子線強度の分布である。この図から、電子線は

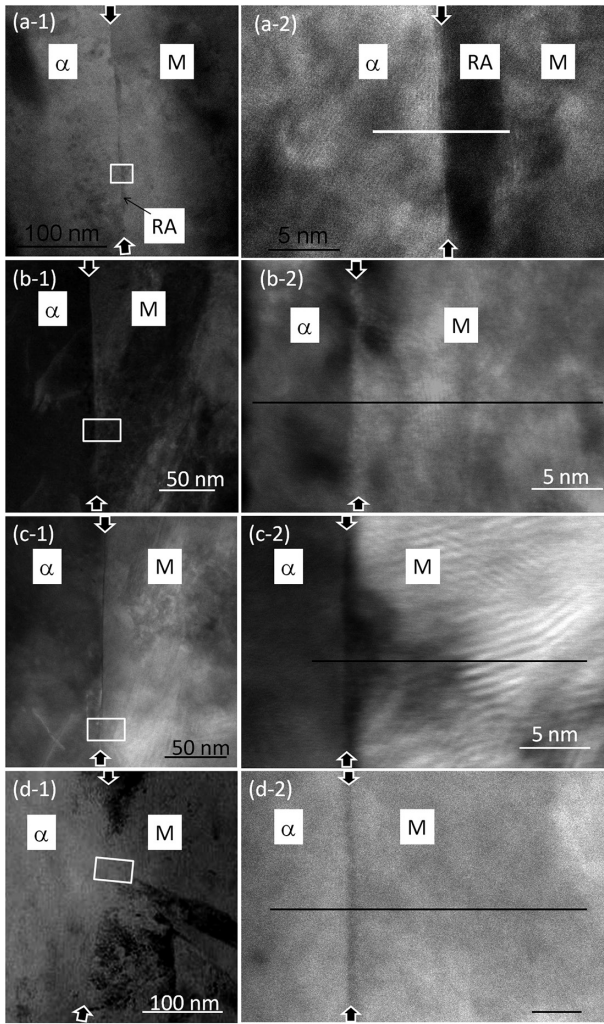


図1 フェライト界面近傍のSTEM像とEELS測定位置
STEM images near ferrite/martensite interfaces and positions of EELS measurement

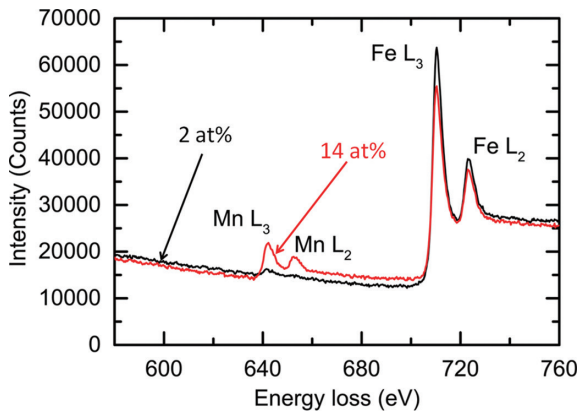


図2 EELSスペクトルの測定例
サンプル厚さ26nmにおいて16s間積算した
Example of EELS spectrum

EELS spectrum were obtained by 16s accumulation at 26nm sample thickness.

試料中で大きく広がり、ブロードニングの影響は、試料が厚ければ厚いほど顕著であることが分かる。そのため、得られた実験結果は、真の濃度分布とくらべてブロードなプロファイルを示しており、真の濃度分布を得るためには、

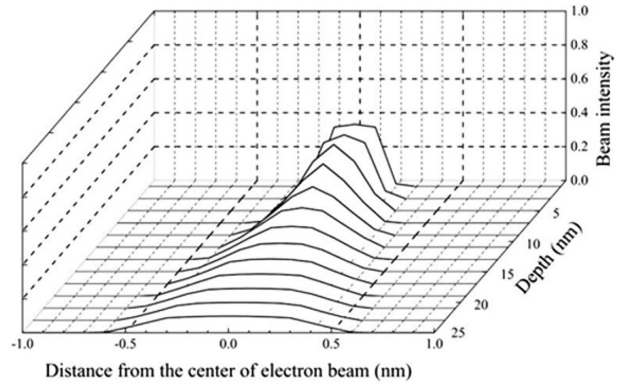


図3 サンプル中の電子線の広がり
Electron beam expansion in the specimens

補正を行う必要がある。

真の濃度分布を得るために、まず、モデル分布を作成し、モデル分布にブロードニング因子をコンボリューションすることによって、鈍らせた分布を作成した。鈍らせた分布が実験結果に一致していた場合、そのモデル分布は真の濃度分布であると考えられる。

図4に、図1(a-2)から(d-2)中の直線で示した箇所のEELS測定結果と、モデル分布を破線で、モデルを鈍らせた分布を実線で示す。(a)から(d)は、サンプルの973Kの30s, 300s, 3000s, 10000s保持材にそれぞれ相当する。実験結果と各実線が良い一致を示していることから、各モデル分布は、真の濃度分布であると考えられる。

図4(a)より、30s保持材では、界面偏析も分配も起こっていないことが分かった。これは、界面の移動速度が、Mnの拡散が界面の移動に追いつかないほど高速であることを示している。そのため、30s保持材では、フェライト粒はPEモードで成長したと考えられる。

図4(b)~(d)より、300s保持以降では、界面にMnの偏析が起こり、保持時間の増加と共に偏析量が増加していることが分かった。特に、300sにおいては、Mnの分配が起きていないため、パラ平衡ライクな成長モードで、粒界偏析によるSD効果の影響を受けた成長をしていると考えられる。

また、3000s保持以降では、マルテンサイトもしくはオーステナイト(MA)組織側にMnの濃化が見られることから、Mnのオーステナイトへの分配が起きていたことが分かる。したがって、3000s以降は、フェライト粒はLEモードで成長したと考えられる。

以上の結果から、フェライト粒の成長過程は、PEから、LEへと遷移するだけでなく、その間に、SD効果を伴ったREモードが存在すると考えられる。

3. ベイナイト界面近傍のMn, Mo濃度分布測定

Fe-0.1C-2.0Mn-0.5Mo (mass%) 材をオーステナイト域から823K保持すると、保持後数秒でベイナイト(B)変態が

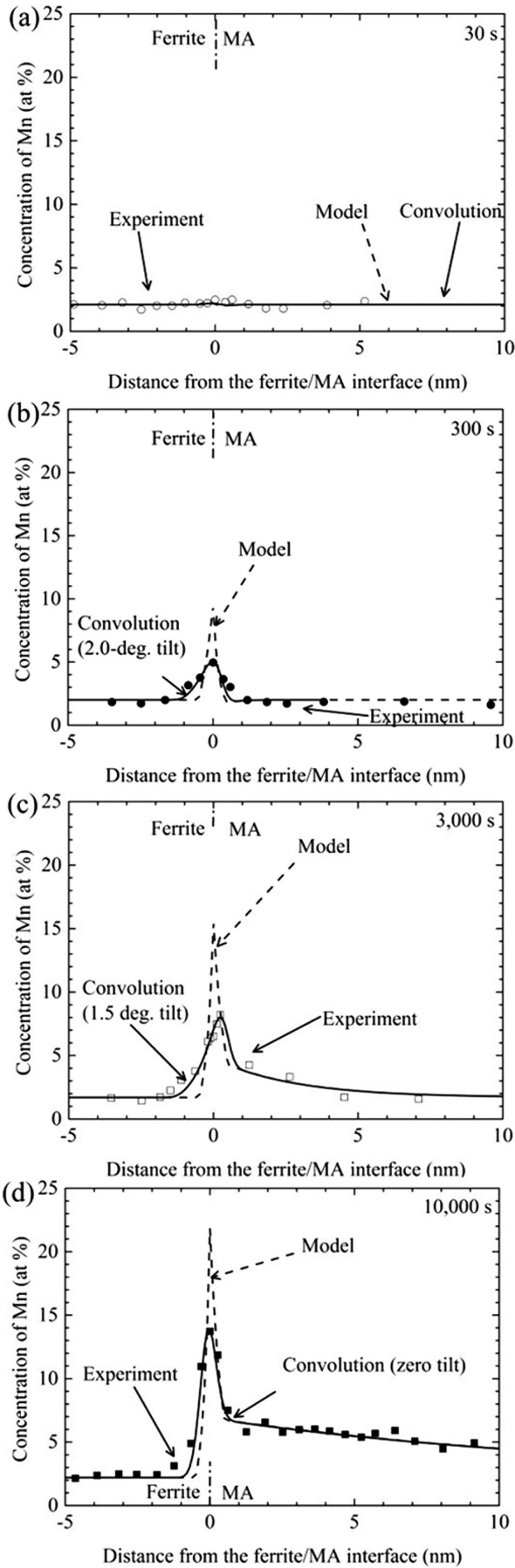


図4 EELS測定で得られた濃度分布とプロードニング因子を補正後の濃度分布
Concentration profiles measured by EELS and corrected profiles

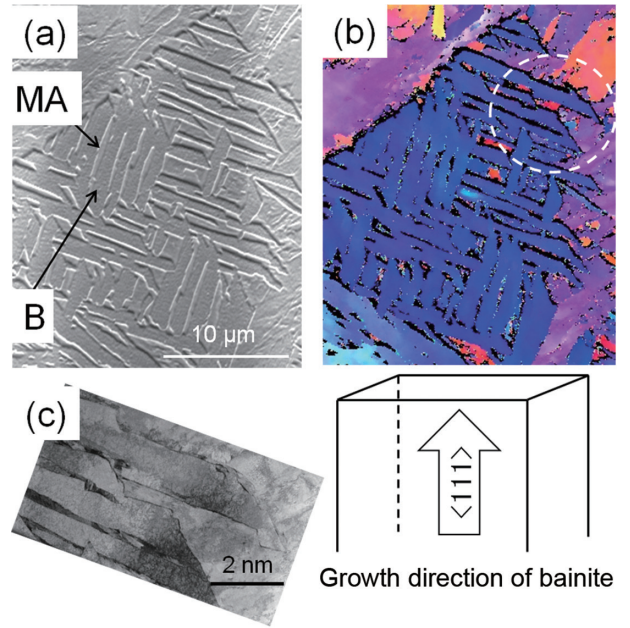


図5 バイナイト粒のTEMサンプル化手法
Making method of TEM specimen of bainite grains

開始し、約 60s で 60% 程度変態する。その後は、変態は進まず、1800s の保持においても、変態率は 60% のままであった¹⁰⁾。一方で、この材料から Mo が添加されていない組成で同様の実験を行うと、ベイナイト変態は、停留することなくほぼ 100% まで進行する。そのため、この変態停留現象は、Mo による効果であると考えられる。

ベイナイト変態停留が Mo の粒界偏析による SD 効果であるならば、停留直後のサンプルで既にベイナイト/オーステナイト界面に Mo が SD によって界面の移動を著しく阻害できるほど粒界偏析しているはずである。そこで、変態停留前、停留直後、停留中のそれぞれについて、ベイナイト粒とオーステナイト粒との界面近傍において Mn および Mo の濃度分布を STEM-EDS 法を用いて測定した例を示す。

まず、ベイナイト粒の TEM サンプル化手法について述べる。図 5 に、ベイナイト粒の TEM サンプル化手法を示す。ベイナイト粒は、平行四辺形で囲まれた 6 面体形状で $\langle 111 \rangle$ 方向が長軸となるように成長する。そのため、ベイナイト粒の表面が $\langle 111 \rangle$ 方向を向いていると、ベイナイト粒は、長軸方向の成長よりもゆっくりと成長する界面で囲まれる。粒界偏析は、界面の移動速度が小さいほど起こりやすい。もし、最も遅い界面で Mo の粒界偏析が検出されなければ、より速い界面も Mo の粒界偏析が検出されないはずである。

図 5 (b) は、後方散乱電子回折 (EBSD) 法で得られた結晶方位マップである。図 5 の (b) に示されるように、表面がほぼ $\langle 111 \rangle$ 方向を向いたベイナイト粒を選択し、表面と平行に TEM サンプル化した。図 5 (c) は図 5 (b) の白破線で囲まれた領域から得られた TEM サンプルの STEM 像

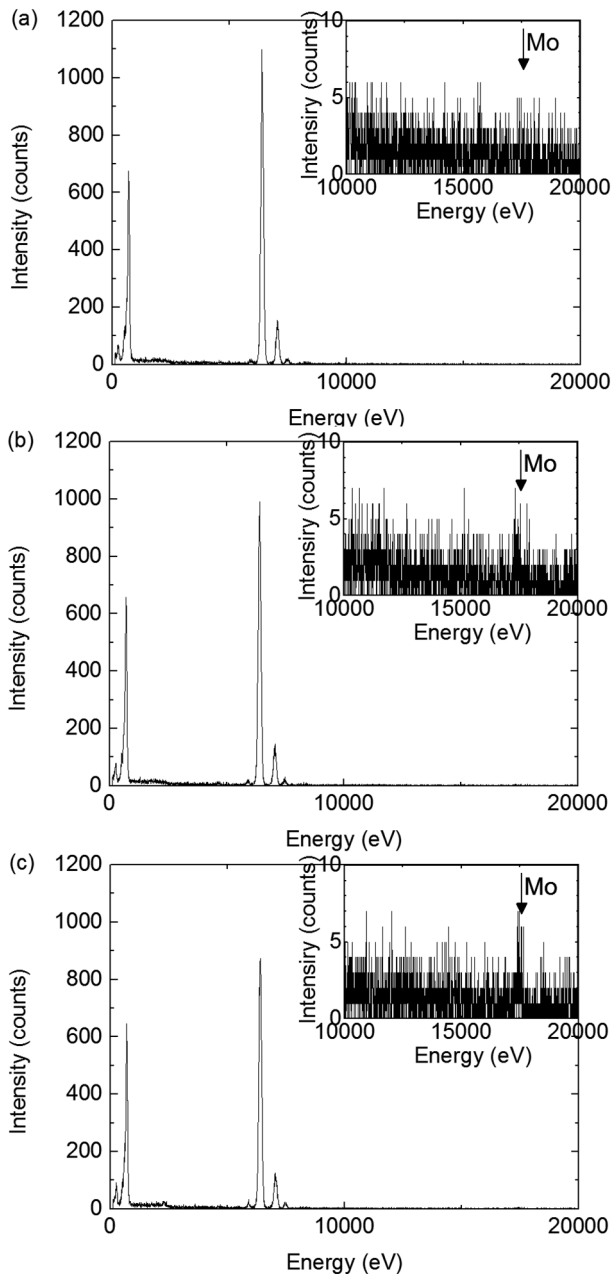


図6 Mo濃度違いによるEDSスペクトルの変化
(a) 0.5mass%Mo, (b) 1.0mass%Mo, (c) 1.5mass%Mo
EDS spectrums with different Mo concentration
(a)-(c) show EDS spectrum with 0.5, 1.0, and 1.5mass% Mo concentrations, respectively.

である。得られたTEMサンプル中の長手方向の界面が最も成長の遅い界面である。この界面についてSTEM-EDS法を用いて測定した。

本実験で用いたサンプルのMoの添加量はわずか0.5 mass% (0.3at%) であるため、Moシグナルが十分に検出されるまで積算する必要がある。図6に、EDS測定によって得られたスペクトル例を示す。EDS測定は、新日鐵住金所

有の収差補正STEM (FEI社製Titan 80-300 Cubed)にて加速電圧80kVで行った。

図6は、Mo濃度が0.5, 1.0, および1.5mass%含まれる材料を加速電圧300kVで20s積算したEDSスペクトルである。0.5mass% Mo材でMoピークがわずかに検取されていることが分かる。そのため、Moの濃化の有無を検出するには、各点20s積算する必要があることが分かった。

図7にベイナイト界面近傍のSTEM像と、EDS測定結果を示す。(a)は10s保持材、(b)は60s保持材、(c)は1800s保持材の測定結果であり、図の小番1~3は、それぞれ図中のラインの測定結果に相当する。

図7より、10s保持材では、Mn, Mo共に界面での偏析は認められなかった。また、60s保持材では、Mnは粒界付近で僅かに濃化しているように見えるが、Moでは、濃化は見られなかった。一方で、1800s保持材では、Mn, Moは界面で濃化していた。60s保持材でMoの濃化が見られなかったことから、Mo添加材の変態停留現象は、Moの粒界偏析によるSD効果では説明できないことが示された。

4. 結 言

本稿では、収差補正STEM-EELS法およびEDS法のナノメートル・原子スケール分析手法を用いた鉄鋼材料中の添加元素濃度分布測定結果を示し、TEMによる原子レベル元素定量解析が、相変態メカニズム解明の有効な手段であることを示した。

謝 辞

東北大学 古原忠教授、宮本吾郎准教授、ならびに茨城大学 榎本正人名誉教授には、データの解釈について議論、ご指導いただきました。深く感謝いたします。

参照文献

- 1) Purdy, G. et al.: Metall. Mater. Trans. A. 42A, 3703 (2011)
- 2) Capdevila, C. et al.: Metall. Mater. Trans. A. 42A, 3719 (2011)
- 3) Wei, R. et al.: Metall. Mater. Trans. A. 42A, 2189 (2011)
- 4) Zhang, G.H. et al.: Met. Mater. Int. 19, 153, (2013)
- 5) Humpherys, E.S. et al.: Metall. Mater. Trans. A. 35A, 1223 (2004)
- 6) Hutchinson, C.R. et al.: Metall. Mater. Trans. A. 35A, 1211 (2004)
- 7) Enomoto, M. et al.: Metall. Trans. A. 19A, 1807 (1988)
- 8) Amino, T. et al.: Proc. Int. Conf. Solid-Solid Phase Trans. Inorganic Mater. 2015 (PTM2015), Whistler, 2015, p. 25
- 9) Doig, P. et al.: Micron and Microscopica Acta. 14, 225 (1983)
- 10) Furuhashi, T. et al.: Metall. Mater. Trans. A. 45A, 5990 (2014)

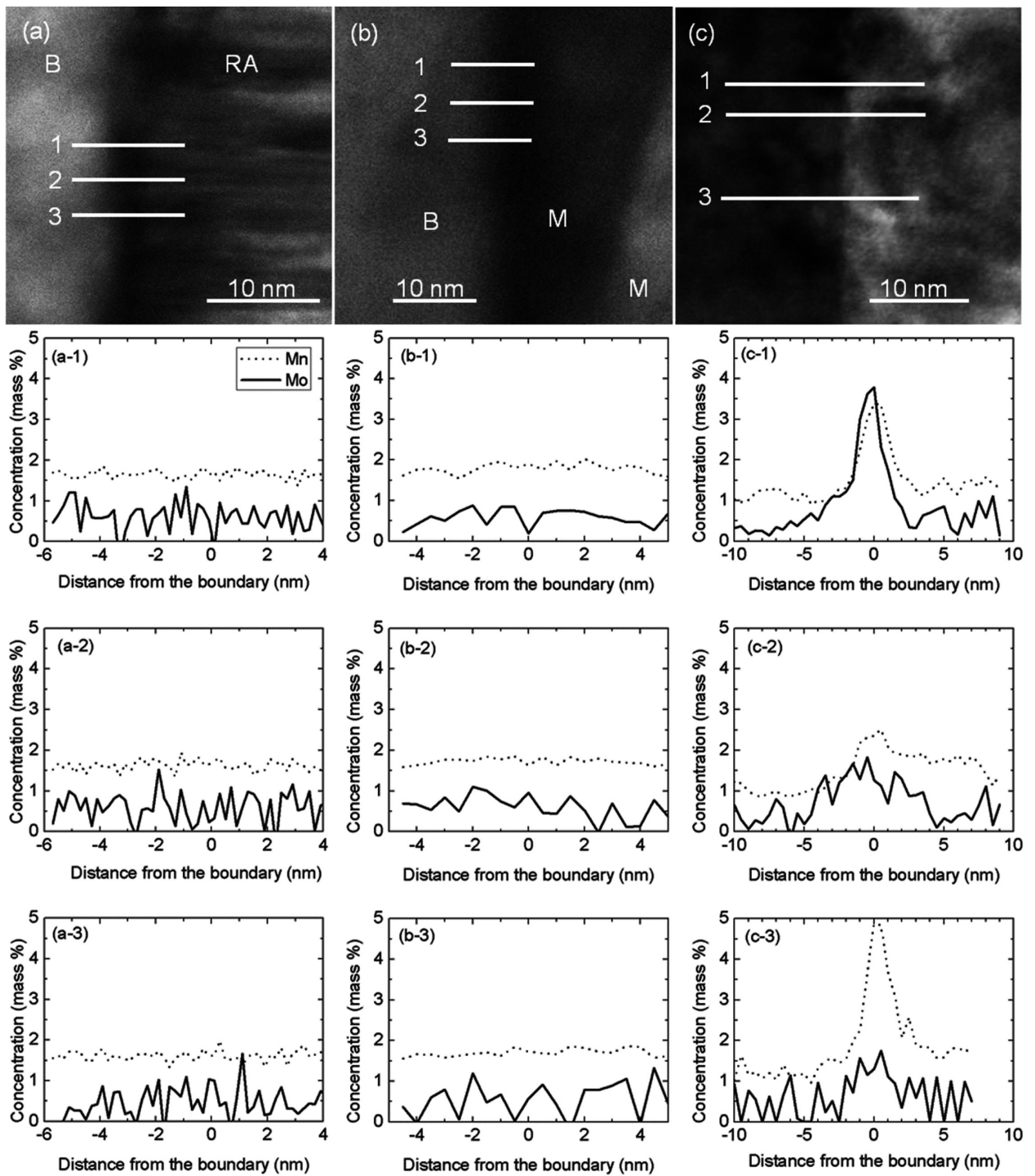
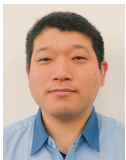


図7 バイナイト界面近傍の元素分布
Concentration profiles near the boundary



網野岳文 Takafumi AMINO
先端技術研究所 解析科学研究部
主任研究員 博士(工学)
兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891