

技術論文

アトムプローブによる鋼中の微細合金炭化物組成決定の試み

Atom Probe Analysis of Fine Alloy Carbide in Steel – Determination of Chemical Compositions

小林由起子* 高橋 淳
Yukiko KOBAYASHI Jun TAKAHASHI

抄録

アトムプローブ法は、サブナノメートルスケールの位置分解能と優れた検出下限を有し、原理的には全元素種の測定が可能であるため、微細な析出物の定量的観察に有効な手法である。しかしながら、実際には測定原理に由来する様々な検出異常等のアーティファクトが含まれることが報告されており、これらはデータ解釈の妨げとなる。本稿では、鐵鋼材料の析出強化に活用されるナノメートルサイズのTiC析出物のC組成比とそのサイズ依存性を調べた。サイズ約5nmの析出物についてはC組成比を決定できたが、1.5nm以下の非常に微細な析出物については、検出率が100%ではないことに由来する統計誤差とC特有のアーティファクトにより組成決定は難しかった。

Abstract

Atom probe tomography is a powerful technique for the quantitative investigation of fine precipitates owing to its sub-nanometer spatial resolution and excellent detection limits, which in principle allow for the measurement of all elemental species. However, in practice, various artifacts generated during measurement and data reconstruction have been reported, which can hinder data interpretation. In this study, we investigated the atomic ratio of carbon (C ratio) and its size dependence in nanometer-sized TiC precipitates in precipitation strengthened steel. The carbon ratio was determined for precipitates approximately 5 nm in diameter. However, for extremely fine precipitates smaller than 1.5 nm, accurate determination was difficult due to statistical errors arising from less than 100% detection efficiency and artifacts peculiar to solute C atoms.

1. 緒言

鉄鋼材料中の微細なTiC, NbC等の合金炭化物は、析出状態を適切に制御することで大きな粒子分散強化が得られるため、各種ハイテンに活用されている。これらの炭化物はNaCl型構造を有し、フェライト中にはBaker-Nuttingの方位関係で{001}に沿って板状に整合析出することが知られているが、析出初期においてはFe原子を含み不定形状の“nanocluster”や“diffuse atmosphere”が生成しているとのアトムプローブ観察の報告がある^{1,2)}。一方で、NbNやTiN等の窒化物においては、モノレイヤークラスタが観察されている^{1,3)}。これらの析出kineticsは合金設計や制御指針を得るために重要であるが、クラスタ等の前駆段階を含めた析出物組成およびその変化についても興味が持たれる。特に析出初期においては、析出物の自由エネルギーに界面エネルギーが大きく作用するため、析出相の安定組成とは異なる可能性がある。

アトムプローブ法(3DAPまたはAPTと略称される)は、試料中の原子一つ一つに対して、電界蒸発という現象を利用して元素種と三次元位置を特定する手法であり、サブナノメートルからナノメートルスケールの位置分解能と優れた検出下限を有することが特徴であり、原理的には軽元素から重元素に至るまで全ての元素種の測定が可能である^{4,5)}。したがって、析出初期の微細析出物の組成を調べるためにアトムプローブは有効な手法である。

しかしながら、測定データには測定原理に由来して実際の試料中のものとは異なる分布や濃度を示すことが報告されている。これらの異常はしばしば“アーティファクト”と称されており、本稿でもデータに見られる本来と異なる原子分布をアーティファクトと呼ぶ。これを本来の分布と間違えないために、測定原理や電界蒸発機構を理解した上で測定条件選択やデータ解釈をする必要がある⁵⁾。代表的に

* 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 博士(工学) 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511

は、Evaporation field(蒸発電界)は相で異なるが、その中で溶質原子の元素種によっても異なるため、特定元素種の優先蒸発や優先遅延現象によって、検出濃度が実際の濃度から外れる場合がある。また原子マップを得るための三次元再構築は近似であり、例えば針試料表面の結晶方位や元素種等で蒸発しやすさの異なる場合において、イオン飛行軌道が異なり、Trajectory aberrationと呼ばれる収差が生じる。その代表としてLocal magnification effectがあり、蒸発電界の異なる相が針試料表面の局所の曲率を変化させるため飛行軌道が変化し、三次元再構築において原子位置の本来からのずれが生じる。また、検出器においては、複数のイオンが検出器上の同じ地点に同時に到着することで生じるパイルアップ効果(Pile-up effect)によってイオンの数え落としが生じ、これも検出濃度に影響する。また、マスペクトルにおいて、質量電荷比が等しいイオンはピークが重なる(Peak overlap)ため、同位体比を考慮してピーク内の各イオン比の見積りが必要になる。さらに、アトムプローブの検出効率が100%よりも小さいことに起因した組成の統計誤差を考える必要がある。測定対象の材料に対して定量性の得られる条件等を理解して適用する必要があるが、それでも上記の多くの問題を有するため組成決定は簡単ではない。

したがって、本研究では、鉄鋼材料においてアトムプローブ定量性の得られる条件の把握を含め、定量測定における問題点を考慮する。その上で、微細なTiC析出物の組成を決定し、組成の析出物粒子サイズ依存性を調べた研究について報告する。

2. 鋼中の合金元素検出定量性⁶⁾

アトムプローブでは針試料を構成する全ての原子を適正に電界蒸発させることができが定量性を得るために基本である。しかしながら、元素種毎の蒸発電界のわずかな違いが定量性に影響を与える。鉄合金中の合金添加元素は、純金属中の原子と異なり周囲を鉄原子に囲まれているため、電界蒸発のしやすさは純金属中の場合とは異なる。そこで、鉄鋼材料に添加される代表的な合金元素を固溶させたフェライト単相鉄合金を用いて、アトムプローブの測定条件として試料温度等を変化させて定量性を調べる実験を行った。

図1に、試料温度を変化させて測定した各合金元素の検出組成変化を比で示す。縦軸が1のときに正しく検出されたことを意味する。試料温度が低いほど検出組成は実際の合金組成に近いが、試料温度上昇によって検出組成のずれはより大きくなつた。Feよりも電界蒸発しやすい(優先蒸発)元素は実際の濃度よりも低く検出され、Feより電界蒸発しにくい(優先遅延)元素は実際の濃度よりも高く検出されることになる。その傾向から鉄母相中における電界蒸発のしやすさの順はCu>Cr>Mn~Mo>Fe>Ti~Siであることを明らかにした。

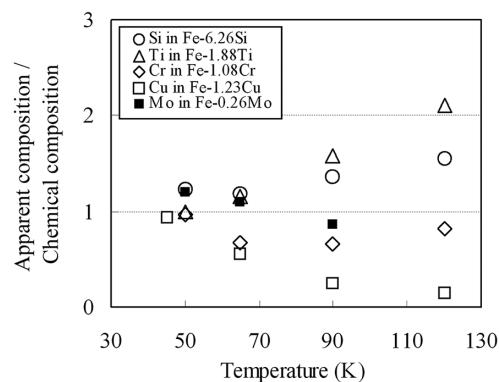


図1 試料温度による検出組成の変化(化学組成により規格化)⁶⁾

Specimen temperature dependence of apparent composition to chemical composition of the alloying elements⁶⁾

Feとの二元系状態図と比較すると、Feと相分離を示す元素は特に優先蒸発しやすく、全率固溶する元素はFeと同程度、規則構造を形成する元素は優先遅延しにくくなつておる、この傾向はFe原子と固溶原子との結合力に対応することがわかつた。

本実験は低いパルス周波数(1.5kHz)で行ったため、パルス間のDC電圧印加時間が長くなり優先蒸発や優先遅延が顕著になる。現代のアトムプローブ装置ではパルス周波数が高いため(>20kHz)優先蒸発や優先遅延は顕在化しにくくなつたもの⁷⁾、この現象は含まれており、材料や測定条件によっては強く現れる可能性があることに注意しなければならない。

3. フェライト結晶方位による固溶炭素検出の濃淡異常⁸⁾

鉄鋼材料で最も重要な合金元素である炭素(C)は、アトムプローブ測定において原子位置が実際の位置と大きく異なる現象を見出した。これはアトムプローブによって観察される微細析出物や偏析原子の定量を難しくする。

図2に、フェライト鋼、マルテンサイト鋼、および球状化処理パーライト鋼中のセメンタイトのCおよびFe原子の3D原子マップ、および電界イオン顕微鏡(FIM)像を示す。フェライト鋼中には均一に固溶Cが分布しているはずだが、原子マップ上ではC原子は測定方向に沿つて不均一に分布している。一方で、マルテンサイト鋼および球状化処理されたセメンタイトの原子マップでは、Cの分布は均一で濃淡は現れなかった。FIM像ではマルテンサイトとセメンタイトでは明瞭なコントラストが観察されなかつたのに対し、フェライトでは結晶方位に応じた明瞭なコントラストが観察されたことから、FIMのコントラストとC原子分布とに関係があると考えた。

図3(a-c)に、フェライト鋼のFIM像、対応する広い角度において針正面から観察したC原子マップ(xy-plot)とC濃度の2D concentration profileを示す。{002}, {112}, {222}

面を示す各ポール（それぞれ 002, 112, 222 ポール）およびそれらを結ぶ晶帶に網目状に C 原子が濃化しており、反対に 011 ポール周囲では薄くなっている。C 原子の濃化位置は、FIM 像における暗い領域に対応している。C の局所濃度の最高値は 112 ポールにおいて 1at% に近く、最低値は 011 ポール周囲において 0.1at% より低かった。なお本鋼の実際の C 原子の固溶濃度は約 0.15at% である。これほど著しい濃度の局所化（濃淡）はフェライト鋼の固溶 C 原子のみに見られ、他の合金元素の Mn と Al にはほとんど生じていなかった。これらは、針表面における C 原子の表面拡散（Field induced migration）、または Fe 原子と C 原子との軌道収差（Trajectory aberration）の違いから引き起こされたアーティファクトと考えられた。この現象は他の軽元素（N, P）においても報告されており、機構解明と対策が検討されている⁹⁾。

一方、セメンタイトについては C 検出組成の測定条件依存性を別途調べており、適正な測定条件とマスアサインメントにより定量性が得られることを確認している^{10, 11)}。

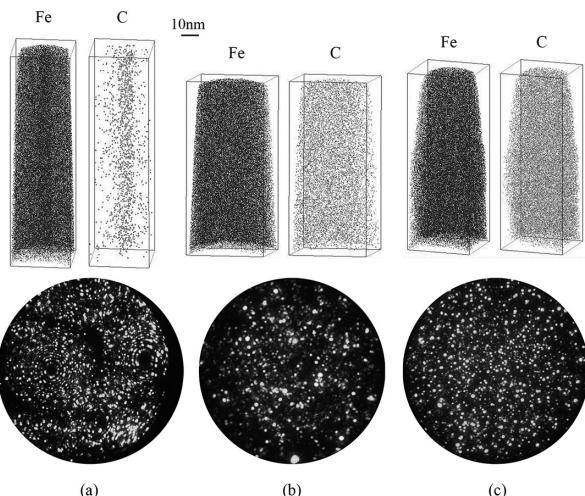


図2 (a) フェライト鋼, (b) マルテンサイト鋼, (c) 球状化セメンタイトにおける C, Fe 原子マップおよび FIM 像⁸⁾

C, Fe atom maps and FIM images of (a) ferritic steel, (b) martensitic steel and (c) spheroidized cementite⁸⁾

4. フェライト鋼中微細 TiC 析出物の組成決定¹²⁾

以上に述べたアトムプローブ解析における問題点や注意点を認識した上で、微細な TiC 析出物の組成決定とサイズ依存性解明の課題に取り組んだ。観察に用いた鋼は、文献¹³⁾に示す TiC 析出フェライトモデル鋼であり、580°C 等温時効時間により析出物サイズを変化させた。C 組成比決定に影響するアトムプローブ測定の要因を考察した上で、最初に球換算直径 5 nm 程度の TiC 析出物について組成決定を行い、次により微細な TiC 析出物について調べた。

4.1 サイズ 5 nm の析出物の組成

図4に、球換算直径約 5 nm の TiC 析出物を含む原子マップを示す。TiC 相はフェライト相よりも蒸発電界が高いため^{14, 15)}、Local magnification effect により析出物粒子は測定垂直方向に引き伸ばされて観察される傾向があり、特に C 原子は Ti 原子よりも収差が大きく現れている。また、C 原子が析出物の後方へ尾を引くように観察される場合があり、C の遅延蒸発が起きている可能性も示唆される。図4(b)には、図4(a)に矢印で示した 10 nm サイズの析出物の周囲を切り出した原子マップを示す。周囲の固溶原子を含む粒子解析前(図4(b))と、Maximum separation method¹⁶⁾による粒子解析後(図4(c))の Ti および C 原子数を比較した。収差に起因し外側にずれた C 原子の存在により、実際よりもわずかに低く見積もられる誤差は C/(C+Ti) (C 組成比、原子個数で計算) にして 0.01 度であった。この誤差の大きさは、後述の C 組成比の析出物粒子間のばらつきよりも小さいため、その影響は無視できる。

次に、検出器におけるパイルアップ効果によりイオンの一部が未検出となる影響を見積もった。炭化物のアトムプローブ測定において、C イオンの数え落としが起きることが報告されているため¹⁴⁾、同位体比の変化によって調べたが¹⁷⁾、TiC 析出物中の C の数え落としは認識できなかった。マススペクトラルの Ti²⁺ および C₂⁺ イオンの Peak overlap を考慮し、同位体比を用いた Ti と C とのピーク分離 (Peak

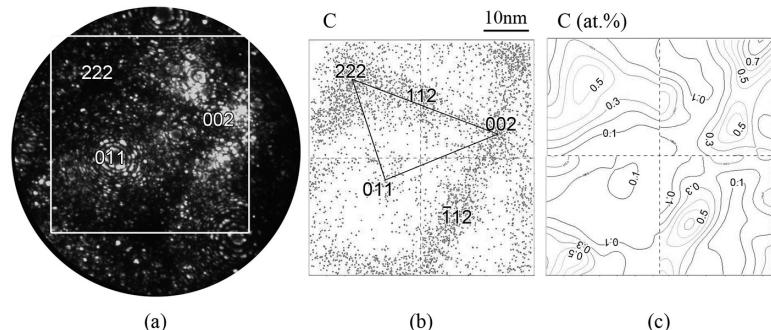


図3 (a) フェライト鋼の FIM 像、(b) 針正面から観察した C 原子マップ (xy-plot) と面方位、(c) (b) に対応する C 濃度の 2D concentration profile⁸⁾ (b)(c) は方向を変えた 4 回の測定を組み合わせて広視野で観察している。
(a) FIM image of ferritic steel and (b) corresponding front view (xy-plot) of carbon atom map toward the depth direction of the specimen. Note that four analyses provided with various tilt angles are combined. (c) 2D concentration profile of carbon corresponding to (b).⁸⁾

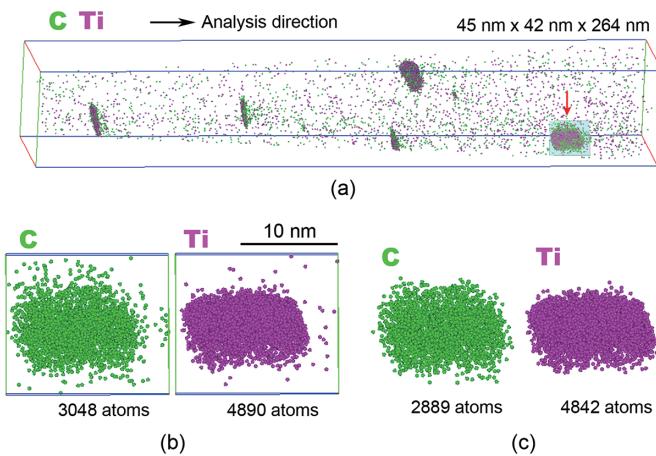


図4 (a) 512h 等温時効材の原子マップ, (b) (a) に矢印で示した析出物の周りを切り出し拡大した原子マップ, (c) (b) に対して粒子解析を行ったもの¹²⁾

(a) Elemental map of the steel aged for 512 h, (b) selected region around the largest TiC particle indicated by red arrow before cluster analysis and (c) after cluster analysis.¹²⁾

表1 Peak deconvolution 前後の C 組成比¹²⁾

C ratio in the four TiC particles in the mass assignment before and after peak deconvolution¹²⁾

	C/(C+Ti) ratio				Total
	Particle 1	Particle 2	Particle 3	Particle 4	
Before peak deconvolution	0.374	0.379	0.389	0.370	0.377
After peak deconvolution	0.380	0.416	0.397	0.404	0.396

deconvolution) により補正することで、最終的に 5 nm サイズの TiC 析出物組成を見積もった。表 1 に、代表的な 4 つの TiC 析出物の C 組成比を示す。Peak deconvolution 前の C 組成比は 0.38 ± 0.01 であり、Peak deconvolution 後の C 組成比は 0.40 ± 0.02 であった。Peak deconvolution により C 組成比のばらつきが大きくなった理由は、存在比の低い同位体の原子数から見積もったことにより誤差が大きくなつたためである。現状の問題点を考慮した上で、球換算直径が 5 nm 程度の TiC 析出物の C 組成比は 0.40 ± 0.02 であると結論された。また、同様に作製した NbC 析出モデル鋼によつて NbC 析出物の C 組成比は 0.45 ± 0.05 と求まり、いずれも C のほうが合金元素よりも原子数が少ない結果が得られた。Ti よりも C 原子数が少ないことは、C-vacancy の存在を意味し、析出物界面での水素トラップの可能性を与える¹⁸⁾。

4.2 サイズ約 1 nm の析出物の組成

より小さい析出物では構成原子数が少ないため、直径約 5 nm の析出物に対して行った C 数え落としや Peak deconvolution による C 組成の補正是適用できない。図 5 に、580°C 1 h および 2 h 時効材の Ti 原子マップと、これらのデータから求められた TiC 析出物のサイズに対する C 組成比を示す(白丸)。いずれも、析出物サイズが 10 000 原子(球換算粒子直径~5 nm)を超えると C 組成比はほぼ収束しているのに対し、サイズが小さいうちは C 組成比が大きくばら

ついていた。この観察された C 組成比のばらつきと平均値のサイズ変化が本当の値を示しているかどうかについて考察した。

図 5 に赤で示したプロットおよびエラーバーは、サイズ順に約 30 個の析出物粒子毎に求めた C 組成比の平均値と標準偏差である。C 組成比の平均値は析出物サイズが 200 原子(球換算直径~1.5 nm) 以上ではほぼ一定であったが、それ以下では徐々に低下した。また、観察されたサイズ領域において検出効率(本実験では 35%) から期待される C 組成比の統計誤差を計算すると、サイズの減少により明確に大きくなつたため、本実験結果で析出物サイズが小さいほど標準偏差が大きくなる主要因は統計誤差と考えられる。しかしながら、平均値が低下したことの確からしさは、個々の析出物粒子の C 組成比が大きくばらついているため充分とは言えない。さらに直径 1.5 nm 以下の析出物について原子マップを調べると、前述した固溶 C 検出の濃淡アーティファクトの析出物検出組成への影響が見られた。以上の結果から、イオン検出効率が 100% でないことによる統計誤差と C 濃淡アーティファクトのため、サイズ 1 nm 程度の TiC 析出物の信頼できる組成決定は難しいと考えられた。

5. 結 言

本稿では、アトムプローブ技術の鉄鋼材料適用のための基盤研究として、鋼中の合金元素検出定量性、フェライト結晶方位による固溶炭素検出の濃淡アーティファクト、フェライト鋼中微細合金炭化物の析出物組成決定の試みを報告した。サイズ 5 nm の析出物においては組成決定が可能であったが、より微細な析出物においては統計誤差のため信頼性低下と固溶炭素検出濃淡アーティファクトが障壁になった。

また現在においても特に合金炭化物中の C 原子の検出精度については論争がなされており、精度向上のためには

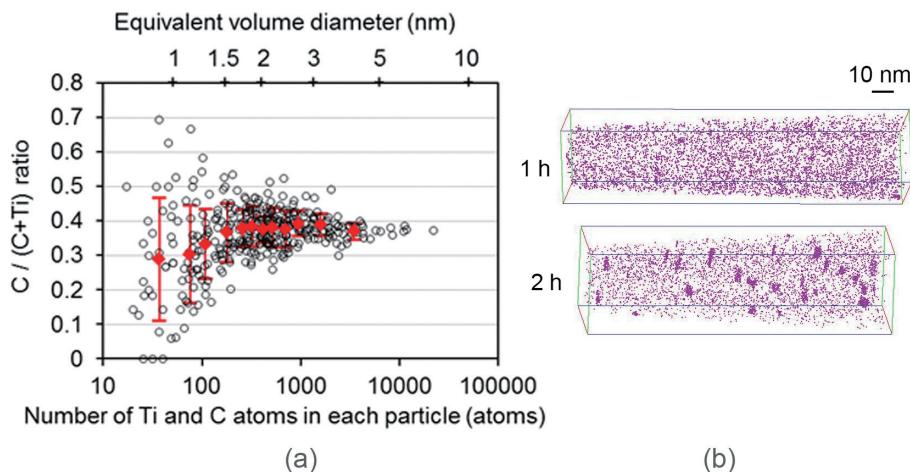


図5 (a) TiC析出物粒子サイズに対するC組成比のアトムプローブによる測定結果(白丸)、および平均値(赤)。横軸の各粒子における溶質原子の個数は検出TiおよびC原子個数の合計を検出効率(0.35)で除した¹²⁾。
(b) 1hおよび2h時効材のTi原子マップ¹³⁾

(a) Observed each C ratio (white circle) and mean C ratio (red diamond) of TiC particles as a function of the total number of C and Ti atoms in each TiC particle analyzed using the atom probe. The number of solute atoms in each particle was estimated by dividing the detected number of C and Ti atoms by the nominal detection efficiency (0.35).¹²⁾
(b) Ti atom maps of steels aged for 1 h and 2 h.¹³⁾

濃度の明らかになっているバルクサンプルや比較的大きな析出物を用いて測定条件依存性を調べる基礎的取り組みが必要と考える¹⁹⁻²¹⁾。

アトムプローブは鉄鋼材料中の微細析出物解析において有効な技術であるが、測定原理に由来して収差や定量性、原子数え落とし等の問題が含まれているため、それらの現象や性能の限界を理解した上で活用する必要があろう。

参考文献

- 1) Danoix, F., Bémont, E., Maugis, P., Blavette, D.: *Adv. Eng. Mat.* 8 (12), 1202 (2006)
- 2) Wang, J., Weyland, M., Bikmukhametov, I., Miller, M.K., Hodgson, P.D., Timokhina, I.: *Scripta Mater.* 160 (2), 53 (2019)
- 3) Jack, D.H.: *Acta Metall.* 24 (2), 137 (1976)
- 4) 宝野和博: ふえらむ. 4 (7), 474 (1999)
- 5) Miller, M.K.: *Atom Probe Tomography, Analysis at the Atomic Level*. New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000
- 6) Yamaguchi, Y., Takahashi, J., Kawakami, K.: *Ultramicroscopy*. 109 (5), 541 (2009)
- 7) Miller, M.K., Russell, K.F.: *Surf. Interface Anal.* 39 (2-3), 262 (2007)
- 8) Kobayashi, Y., Takahashi, J., Kawakami, K.: *Ultramicroscopy*. 111 (6), 600 (2011)
- 9) Gault, B., Danoix, F., Hoummada, K., Mangelinck, D., Leitner, H.: *Ultramicroscopy*. 113 (2), 182 (2012)
- 10) Takahashi, J., Kawakami, K., Kobayashi, Y.: *Ultramicroscopy*. 111 (8), 1233 (2011)
- 11) Takahashi, J., Kawakami, K., Kobayashi, Y.: *Microsc. Microanal.* 26 (2), 185 (2020)
- 12) Kobayashi, Y., Takahashi, J., Kawakami, K., Hono, K.: *Microsc. Microanal.* 27 (1), 1 (2021)
- 13) Kobayashi, Y., Takahashi, J., Kawakami, K.: *Scripta Mater.* 67 (10), 854 (2012)
- 14) Thuvander, M., Weidow, J., Angseryd, J., Falk, L.K.L., Liu, F., Sonestedt, M., Stiller, K., Andrén, H.-O.: *Ultramicroscopy*. 111 (6), 604 (2011)
- 15) Tsong, T.T.: *Surf. Sci.* 70 (1), 211 (1978)
- 16) Vaumousse, D., Cerezo, A., Warren, P.J.: *Ultramicroscopy*. 95, 215 (2003)
- 17) Angseryd, J., Liu, F., Andrén, H.-O., Gerstl, S.S.A., Thuvander, M.: *Ultramicroscopy*. 111 (6), 609 (2011)
- 18) Takahashi, J., Kawakami, K., Kobayashi, Y., Tarui, T.: *Scripta Mater.* 63 (3), 261 (2010)
- 19) Thuvander, M., Shinde, D., Rehan, A., Ejnermark, S., Stiller, K.: *Microsc. Microanal.* 25 (2), 454 (2019)
- 20) Jakob, S., Thuvander, M.: *Microsc. Microanal.* 30 (6), 1163 (2024)
- 21) Schiester, M., Waldl, H., Hans, M., Thuvander, M., Primetzhofer, D., Schalk, N., Tkadletz, M.: *Surf. Coat. Technol.* 477, 130318 (2024)



小林由起子 Yukiko KOBAYASHI
先端技術研究所 解析科学研究部
主幹研究員 博士(工学)
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



高橋 淳 Jun TAKAHASHI
先端技術研究所 主席研究員 工博