



PART 3

ナノ組織研究に不可欠なナノ解析技術

鉄鋼材料をナノスケールで制御するためには、ナノスケールで物質を観察、解析する技術が不可欠である。ナノ組織を持つ金属では、ナノ組織のサイズや構造などにより特性が大きく変化するため、ナノ組織を原子レベルで解析し、ナノ組織形成の仕組みやナノ組織と特性の関係などを解明することが重要である。今回は、鉄鋼材料研究で広く利用されている透過電子顕微鏡と、個々の原子レベルでの観察が可能な3次元アトムプローブについて紹介する。

結晶構造や元素同定に効果を発揮する透過電子顕微鏡

鉄鋼材料のナノ組織解析には、透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope、以下TEM)が広く活用されてきた。

1930年代にドイツで開発されたTEMは、主に金属材料中の転移を観察する方法として進歩してきた。1950年代には薄膜状の金属を直接TEMで観察する方法が確立され、1970年代に入ると分解能の向上が図られ、結晶格子を原子レベルで観察する手段として発展した。

TEMにおける観察では、薄膜状の試料に電子線を照射し、試料を透過した電子線を結像レンズ系で拡大する。電子が試料を透過する必要があるため、100~1,000kVで高速に加速された電子線を使う。分解能は原子や分子を直接観察できるレベル(0.2nm前後)であるが、このように高い分解能を持つ理由は、使用する電子線の波長がきわめて短いからである(例えば100kV加速で波長0.0037nm、1,000kV加速で0.00087nm)。

可視像とするには、結像レンズ系の下に置いた蛍光スクリーンで光に変換する。

TEMの長所の1つは、50倍前後の低倍率から100万倍以上の超高倍率まで、拡大倍率を広い範囲で変えられることであるが、これは電子レンズの磁界の強さを変化させることによって焦点距離を変えられるからである。またこの他にも、結晶内部の微細構造、格子欠陥を観察・解析できる、微小部の元素分析が可能、試料の結晶性評価により物質の同定が可能、

などの長所を持つ。短所としては、試料を薄く研磨する必要がある、試料を真空中に置く必要があるため水分を含むものは困難、試料が電子線照射や磁場の影響を受ける、などの点がある。

最近では、電子銃を電界放射型にした電界放射型

透過電子顕微鏡(Field Emission-TEM)が普及し、高い解像度で内部構造を観察できるようになっている。さらに球面収差補正機構の導入により高分解能観察、分析が期待されている。

原子1個1個のふるまいをリアルに表現する3DAP

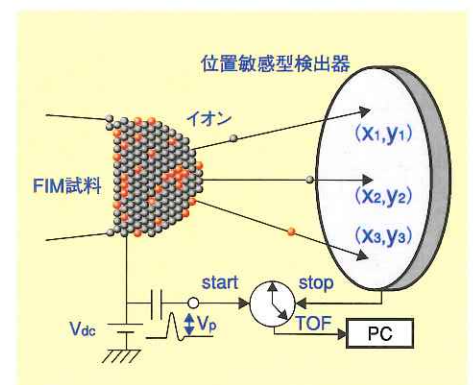
金属材料の3次元構造では、多くの場合、母相中にナノ粒子が分散している。TEM試料の厚さは薄くても10~20nm程度であるため、TEM観察・分析では必ず母相の情報が含まれ、例えばナノ粒子と母相の界面濃度変化などを評価することは難しい。このような組成解析を可能とする方法として注目されるのが、3次元アトムプローブである。

3次元アトムプローブ(3-Dimensional Atom Probe、以下3DAP)は、電界イオン顕微鏡を母体として発達した分析手法である。電界イオン顕微鏡に飛行時間型質量分析器を取り付けたアトムプローブに、位置敏感型検出器を導入することにより開発された。

3DAPでは、針状の試料の先端にパルス電圧をかけ、個々に電界蒸発するイオンの飛行時間と位置測定を行い、イオンの質量電荷比と2次元座標を決定する。さらに、原子は常に試料表面からイオン化されるので、連続的に原子を表面から収集することにより、2次元マップを深さ方向に拡張していくことができる。このデータを蓄積していけば、試料中の3次元の原子分布をほぼ原子レベルの分解能で再現することができる。試料面内の空間分解能は、試料先端部の原子配列に起因する蒸発方向の変化によって最大0.5nm程度の誤差が発生する。一方、深さ方向の



レーザー補助広角3DAPの外観(写真提供: (独)物質・材料研究機構)



3DAPの原理

分解能は原子が1原子層ごとに蒸発するという性質を利用すれば、1原子層(約0.2 nm)の分解能を得ることができる。

3DAPの特徴は、飛行時間型の質量分析であるため元素の検出効率に質量依存性がなく、軽元素の定量分析が可能なこと、投影型の顕微鏡であるため、シンプルな構造でありながら200万倍程度の倍率の元素マップをほぼ原子レベルの分解能で得られること、などが挙げられる。

3DAPのこれまでの課題としては、その原理的制約から、針状試料表面に発生する高電界により試料が頻繁に破壊すること、導電性材料でなければ解析できないことなどの課題があった。そこで、

3DAPをパルスレーザーによって駆動する方法の研究が進み、3DAPの弱点であった分析中の試料破壊の確率が著しく低減された。

また、微細加工法による試料作成法の研究が進み、集束イオンビームを用いて針状微細加工する方法や、薄膜試料からダイシングソーによる切り出しの後、これを針状に加工する方法などが開発されている。

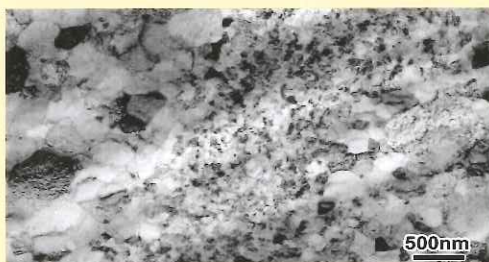
すぐれた能力を発揮することが期待できる3DAPは、金属材料だけでなく、データストレージや半導体などの分野での導入も進んでおり、今後さらに観察・分析性能の向上が期待されている。

TEMと3DAPによる解析の例

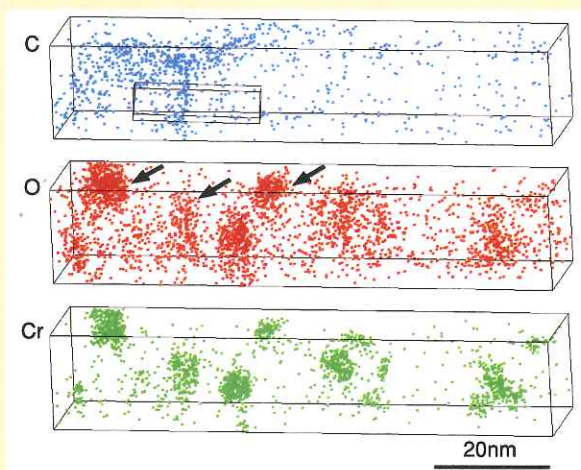
■ Fe-0.8wt%C鋼におけるナノ組織

メカニカルミリングとスパークプラズマ焼結により、圧縮試験における強度と変形歪みにすぐれたFe-0.8mass%Cのバルク材を作成した。この試料(600℃-10min)について、TEMにより詳細な組織観察をしたところ、微細粒と粗大粒からなるBimodal組織であることがわかった。そのうちの微細粒領域は、約200nmのフェライト粒とセメンタイト粒によって構成されるDuplex組織であることがわかった。

(K. Oh-ishi, H. W. Zhang, T. Ohkubo and K. Hono: "Microstructure of bulk nanocrystalline Fe-0.8C alloy produced by mechanical milling and spark plasma sintering", *Mater. Sci. Eng. A* 456 (2007) 20-27.)



600°C-10minでスパークプラズマ焼結したバルク材のTEM像

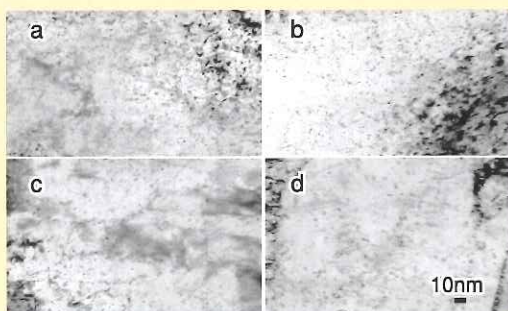


3DAPにより微細粒領域におけるC、O、Crの観察(Cr分はメカニカルミリング中にステンレス球から混入したもの)。母相のフェライト粒におけるC原子の分離、および酸化クロム粒子の存在が明らかになった。

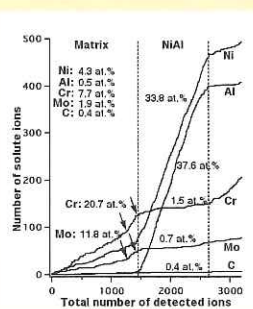
■ マルテンサイト析出硬化型ステンレス鋼における β -NiAl析出物

Fe-1.3%Cr-8%Ni-2.5%Mo-2%Alマルテンサイト析出硬化型ステンレス鋼のナノ組織をTEM、3DAPなどによって解析した。450から620℃の熱処理によって、1~6nmの微細な β -NiAl析出物が、大きな数密度($\sim 10^{23-25} \text{ m}^{-3}$)で形成することが確認された。析出物は球状で母相と完全に整合で、均一に分散していた。熱処理温度が増加すると、析出物のサイズは増加し、数密度は減少した。析出物と母相の界面において、MoとCrの濃化が観察され、析出物の成長を抑制している可能性が示唆された。

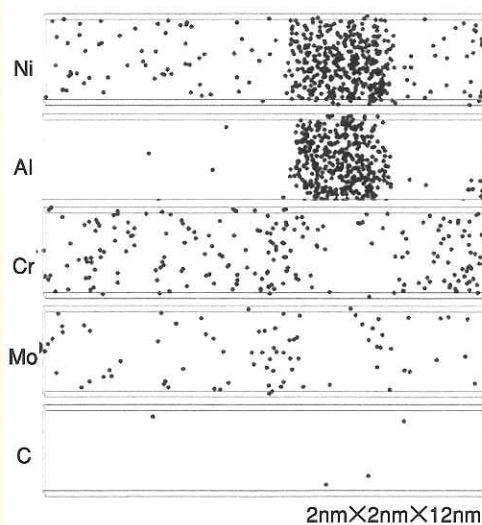
(D. H. Ping, M. Ohnuma, Y. Hirakawa, Y. Kadoya, and K. Hono: "Microstructural evolution in 13Cr-8Ni-2.5Mo-2Al martensitic precipitation-hardened stainless steel", *Mater. Sci. Eng. A* 394 (2005) 285-295.)



4h時効硬化によるマルテンサイト析出硬化型ステンレス鋼のTEM像(a) 450℃、(b) 510℃、(c) 550℃、(d) 620℃。母相中に β -NiAl析出物が分散している。



β -NiAl析出物とマルテンサイト母相の3次元マップと濃度プロファイル。
Mo、Cr原子が β -NiAl析出物と母相との界面に分布している。



2nmX2nmX12nm