

# FIB-SEM シリアルセクションング法による 鉄鋼材料の3次元解析

Three-dimensional Characterization of Steel by FIB-SEM Serial Sectioning

九州大学 金子賢治  
大学院工学研究院 材料工学部門 教授 Kenji Kaneko

物質・材料研究機構 原 徹  
技術開発・共用部門 構造材料解析ステーション 主席研究員 Toru Hara

## 1 緒言

古今東西、鉄鋼材料のナノスケールでの微構造解析や組成解析のために、走査型電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) が積極的に用いられている。これらのナノスケール解析を通して知り得た微構造情報を元に、その材料特性の起源を解明し、新材料・新物質の探索と設計や材料特性の改善が可能となる。しかしながら、SEMやTEMにより得られる情報の多くは表面像や透過像、投影像であるなど、得られる情報は基本的に二次元平面像である。ほとんどの試料は本来3次元構造を持っており、それを本来あるべき姿で観察を行う必要がある。単純な組織を有する材料であれば、これらのような平面像から立体的な微構造情報を推測することは容易ではあり、特性の起源を把握することも容易ではあるが、多元素からなる複雑な3次元構造を有する鉄鋼材料などでは到底不可能である。そのため、最近では、「立体的」に微構造を解析する手法として3次元アトムプローブ (3DAP) 法や (S) TEM トモグラフィ ((S) TEM-ET) 法、FIB-SEM-シリアルセクションング (SS) 法、光学顕微鏡-SS法などが開発されている。特に「ナノスケールの空間分解能」かつ「比較的大体積」で解析する手法として、FIB-SEM-SS法が注目を集めている。

FIB-SEM-SS法とは、①イオンビームによる試料断面加工と②それにより作製されたフレッシュな断面のSEMによる像観察、という①と②の工程を連続的に繰り返し、試料の断面像群のデータを取得した後に (サプリメント動画 粒内連続断面像)、③コンピュータを用いてそれらのデータに厚み情報を付加し、④三次元像を再構築する手法である<sup>1)</sup>。断面加工には機械研磨や電解研磨などといった研磨法も可能ではあるが、観察対象のボリュームがサブミクロン～数十マイクロンとメゾ領域の場合、加工精度や操作性などの観点から Ga<sup>+</sup> イオンビームなどによる断面加工が必須である。そして、加

工された試料表面の起伏が皆無なので、表面の凹凸由来のコントラストではなく、反射電子と二次電子からなる組成由来や構造由来のコントラストを反映した断面像を連続的に取得することになる。また、エネルギー分散型X線分光 (EDS) 法や電子線後方散乱回折 (EBSD) 法を組み合わせるなどにより、組成情報や結晶構造情報を立体的に得ることが可能である。

FIB-SEM-SS法の背景は1999年のDunnらによるFIB装置に四重極質量分析計 (Qmass) を装備し、断面スライス加工時に発生する二次電子および二次イオンからなる情報を三次元再構築する事例に遡ることができる<sup>2)</sup>。このFIB-SS法とQmassを組み合わせた手法は特にImage Depth Profiling法と呼ばれ、二次イオン質量分析計 (Secondary Ion Mass Spectroscopy ; SIMS) 法の1種として、1990年代後半に幾つか報告例がある<sup>3,4)</sup>。またInksonらはFIB装置を使って、イオンビームによる加工と断面像の観察を、試料ステージの傾斜を繰り返すことで取得し三次元再構築した事例を報告している<sup>5)</sup>。

## 2 FIB-SEM-SS法 (図1)

近年、FIB-SEM-SS法による三次元再構築法が特に注目を浴びてきている。その理由の一つは、FIBと高分解能のSEMを搭載し、PC制御による自動シーケンス処理が可能なFIB-SEM複合装置が市販されたことによる。FIB-SEM複合装置ではFIB鏡筒とSEM鏡筒それぞれからのビームが、試料上の同一箇所を異なる方向から照射するよう設計されている。このような設計で、断面加工～観察のプロセスにおける試料ステージの煩雑な傾斜を不要とし、スループット改善に大きく貢献しただけでなく、ステージ移動後の加工位置ズレを軽減するなどし、FIB加工中のリアルタイムSEM像観察を可

能としている。

それに加えて最近のFIB鏡筒、SEM鏡筒とPCの進歩も大きい。特にSEM鏡筒の進化という意味では低加速電圧化と多彩な検出器の実用化が挙げられる。低加速電圧化により薄いスライス加工を可能にし、多彩な検出器によりFIB切削の平滑面でも組織のコントラストが得られるようになってきている。その結果、1990年代の実験室レベルのFIB-SEM複合装置と比較して、イオンビームによる一定スライス厚の加工をより高精度で正確に行うことが可能となり、かつ1スライス加工毎のSEM観察も可能となっている。そして、常に注目領域が中心となるように自動的に像取得、保存することが可能となっている。また、再構築に使用されるPCの性能が大幅に向上したことも追い風になっている。

X線や透過型電子顕微鏡 (TEM) とコンピュータ断層撮影 (CT) 法との組み合わせによるトモグラフィ法では基本的に試料の透過像や投影像を元にして三次元再構築を行うため、再構築像の空間分解能は試料厚さに大きく依存してしまう。特に、TEM—CT法の場合、電子線の透過能由来の解析可能な試料厚み限界や試料厚み由来のボケが存在する。それに対し、FIB-SEM複合装置による三次元構造解析手法では、観察像の像質は何枚目であってもSEMの平面分解能と入射電子の試料への侵入深さで決まるため、三次元再構築像の空間分解能は試料厚みを問わない。

FIB-SEM複合装置が開発されてからというもの、本手法を材料系試料に適用した報告例が爆発的に増加し続けている<sup>6,7)</sup>。この手法の空間分解能はTEM—CT法による電子線トモグラフィ法には及ばないが、メゾ領域を立体的に解析するのに十分な可能性を有している。加速電圧が大きくなるにつれ、入射電子が試料へ潜り込む進入深さが増大し、より深い領域の情報が得られることになるなど、照射電子線の加速電圧によって得られる断面像が大きく異なる。そのような場合、データ取得時のスライス厚み設定が、断面情報深さよりも大きければ問題とはならないが、スライス厚み設定を不用意に小さくしてしまうと、偽像を含んだ三次元再構築像が得られてしまうことになる。最近では、特に低加速電圧化が進みスライス厚さが厚み方向の空間分解能になりつつある。

今回のFIB-SEM-SS法を用いた観察には、FIBとSEMを直角に配置している直交配置型FIB-SEMを使用している。FIBとSEMが直角であると、FIB加工とSEM観察を行う毎の機械的な移動を伴わない為、ステージドリフトの少ない連続SEM像を得ることが可能となり、より精密な三次元再構築が可能である<sup>8)</sup>。この装置を用いて、加速電圧30 kVで電流値3 nAに設定されたGa<sup>+</sup>イオンビームによって表面を20 nm毎に削り、各断面像を加速電圧0.5 kVのSEMによって観察し、300枚の連続断面像を取得した。その後、三次元解析ソフトのAVIZO 6.3 (ThermoFischer Scientific) を用いて、模式図 (図1) に示すようにイメージ像の位置補正や三次元再構築を行った。

### 3 適用例；オーステナイト系ステンレス鋼中の析出物

材料の強度を高めるメカニズムとして、粒子分散強化、固溶強化、加工強化、そして結晶粒微細化強化の四つの強化機構が知られている。特に、粒子分散強化の場合は、析出物の形態や析出量だけでなく、サイズ分布、粒子間距離や体積率などの分散状態も機械的特性に大きな影響を及ぼす事が知られている。そのため、分散粒子のさらなる定量的および定性的な解析を通して、これらの因子を最適化することにより、強度の改善が期待できる<sup>9)</sup>。

鉄鋼材料の場合、添加する合金元素や熱処理が微構造の制御に直接的に繋がり、最終的な機械的特性の向上に大きく寄与する。Nbを合金元素として用いる場合、母相中にはNb原子として固溶し、熱処理を経てNbを主成分とする析出物を生成し、鉄鋼材料の強化に高い効果を発揮することが知られている<sup>10)</sup>。例えば、結晶粒サイズは溶体化温度に依存する<sup>11)</sup>、Nb原子によるドラッグ効果や炭化物 (NbC) によるピンニング効果により再結晶速度を遅延させることが可能となる<sup>12)</sup>。その結果、結晶粒を微細化することが可能となり、靱性や引っ張り強さの改善が可能となる<sup>13)</sup>。さらに、NbCが析出強化や応力にも大きな影響を及ぼすことや<sup>14)</sup>、NbCの析出がM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の析出を誘発することや<sup>15)</sup>、NbCの析出に伴うC量

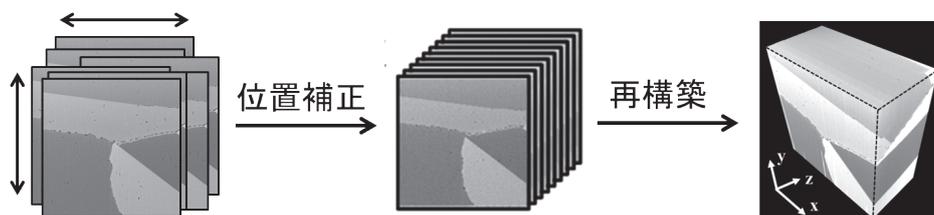


図1 FIB-SEM-SS法の模式図

の低下が成形性を改善する<sup>16)</sup>といった報告もなされている。

これまでもナノNbCの析出挙動や分散状態はSEMや(走査)透過型電子顕微鏡((S)TEM)等をはじめとする様々な手法により数多くの研究がなされてきている。例えば、歪エネルギー低減の為に、粒内の転位上や積層欠陥上で優先的にNbCが規則的に析出することが報告されている<sup>17)</sup>。また、粒界の欠陥はNbCの核生成サイトとしても機能している<sup>18)</sup>。

連続断面SEM像の1枚を図2に示す<sup>19)</sup>。これらの連続断面SEM像を元に再構築した三次元像を図3(a)に示す。ある幅(数百nm)を持った特定の二つの結晶面上に微細なNbCが、存在している様子が伺えると同時に、粗大なNbCが存在していることも伺える。さらに、図3(b)と図3(c)に示すように、これらの特定の結晶面をそれぞれの垂直方向から観察す

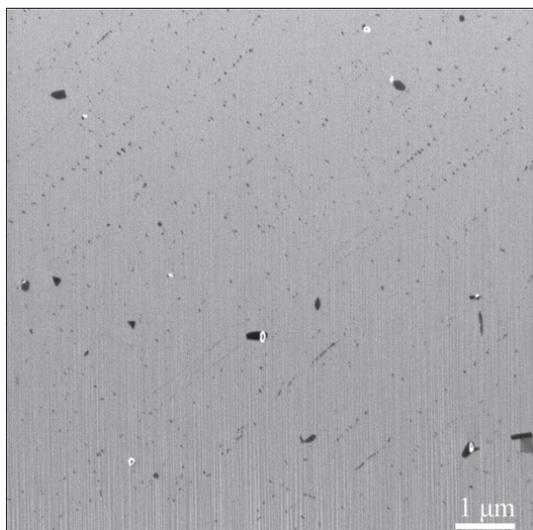


図2 FIB-SEM-SS法により取得した粒内の連続断面SEM像の一部(サブメント動画を参照 <https://y100.isij.or.jp/ferrum/video.html> [閲覧期限: 2021年10月31日])

ると、微細な析出物が波状に析出していることが判明した。

電子線後方散乱回折(EBSD)法により求めた母相の結晶面方位のもとに解析した結果、これらの微細な析出物は $\{111\}$ の結晶面上に分散していることが判明した。これらの結果から、母相(FCC)に固溶していたNbとCが、すべり面である $\{111\}$ 面上の転位と反応し、その結果、微細な析出物NbCが形成されたと考えられる。これは、固溶元素Nbが刃状転位の転位芯を拡散してきたC元素と反応した結果、 $\{111\}$ 面上に微細なNbCが析出し、その結果、転位が微細な析出物NbCにより修飾され、図3(b)や図3(c)に示すように波状に析出したと考えられる。また、析出物による応力場と転位の相互作用の結果、 $\{111\}$ のバリエーションの中から最優先析出面(111)と第2優先析出面(111)が選択されたことが伺える。粗大な析出物NbCは母相と特定の方位関係を持たずにランダムに析出していたことなどから、未固溶の析出物であることが予測出来る。

粒界に分散している析出物の分散状態や形態を立体的に可視化することを目的とし、粒界析出物にFIB-SEM-SS法を適用した<sup>20)</sup>。三次元再構築を行うために使用した連続断面SEM像の一枚を図4(a)に、これらの連続断面SEM像を元に立体的に再構築した100個以上の粒界析出物の立体像を図4(b)に示す。可視化した箱内のx, y, z方向は図4(b)に示すとおりである。また、これらの粒界析出物は $M_7C_3$ であることはTEM観察の結果、同定している。また、これらの粒界析出物の成長方向を方位ベクトルを用いて統計的に処理した。

図5(a)に三次元再構築像の観察方向を示す。それぞれの観察方向から観察した各析出物の分散状態、銀色(電子版では黄色)の析出物を図5(b)に、鈍色(電子版では青色)の析出物の分散状態を図5(c)に、灰色(電子版では緑色)の析出物の分散状態を図5(d)に示す。x方向からの観察結果から、

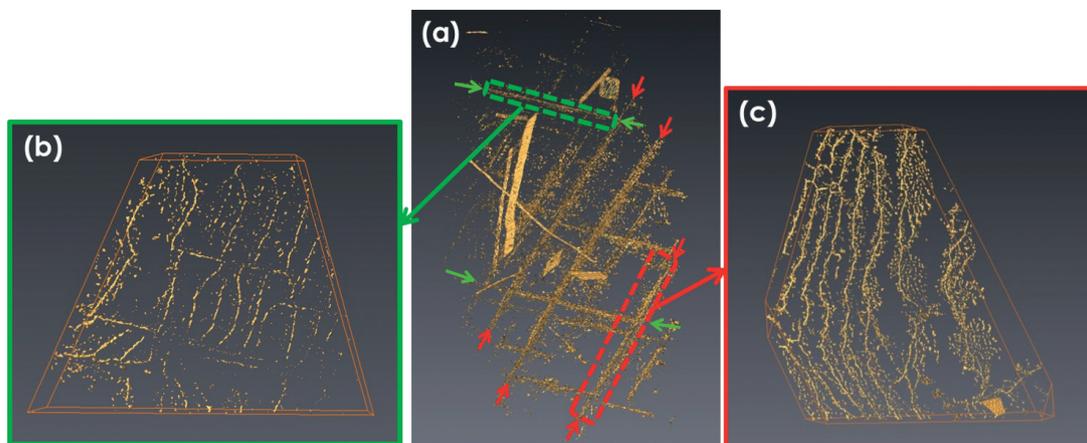


図3 (a) 連続断面SEM像から得られた三次元再構築像の一部、微細析出物と粗大析出物が存在することが伺える、(b)と(c)にそれぞれの結晶面における微細析出物の分散状態を示す(サブメント動画を参照 <https://y100.isij.or.jp/ferrum/video.html> [閲覧期限: 2021年10月31日])

どの析出物群も粒界と平行なy-z面上での広がりが一番大きく、粒界に沿って成長している様子が伺える。しかしながら、z方向観察では粒界に沿って成長している鈍色や灰色の析出

物群に比べ、銀色の析出物群だけが二つの粒子を横断するように伸長していることがわかる。さらに、y方向からの観察結果から銀色の析出物群は粒界と平行に成長しているのに対し、鈍色の析出物群は粒B側に、灰色の析出物群は粒A側に、粒界から傾いて成長していることが判明した。また、それぞれの粒界析出物の分散状態に偏りが無いことから析出物の配列などには規則性がないと考えられる。

一般的に母相とCubic-Cubicの結晶方位関係を有する粒界析出物はどちらか一方の結晶粒と整合性を持って析出することが知られている。同様な報告は $M_{23}C_6$ 等の炭化物とオーステナイト系ステンレス鋼においてもあることから<sup>15)</sup>、青色と緑色の析出物群は、それらが成長している過程の中で一方の結晶粒と整合性を持って析出したと考えられる。粒界からの傾きが、鈍色と灰色の析出物群で異なる理由は、整合析出していない結晶粒との整合性を反映した結果、独自の傾きを持ったであろうことは容易に予測できる。このため、 $M_7C_3$ が3種類の成長方向を持っていた理由は、粒界をなす2つの結晶粒それぞれと整合性を有するものと、どちらの結晶粒とも整

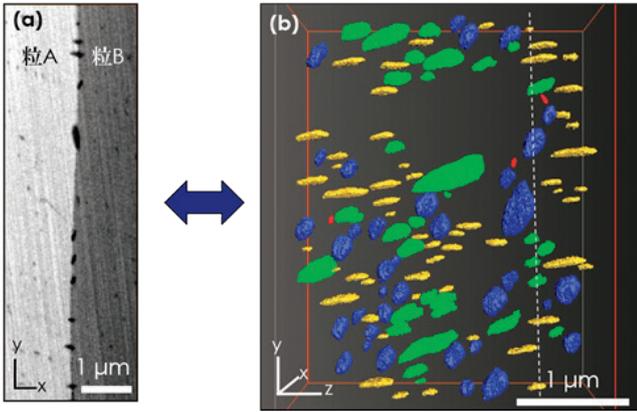


図4 FIB-SEM-SS法により取得した粒界析出物の三次元再構築像 (サブメント動画を参照 <https://y100.isij.or.jp/ferrum/video.html> [閲覧期限: 2021年10月31日])

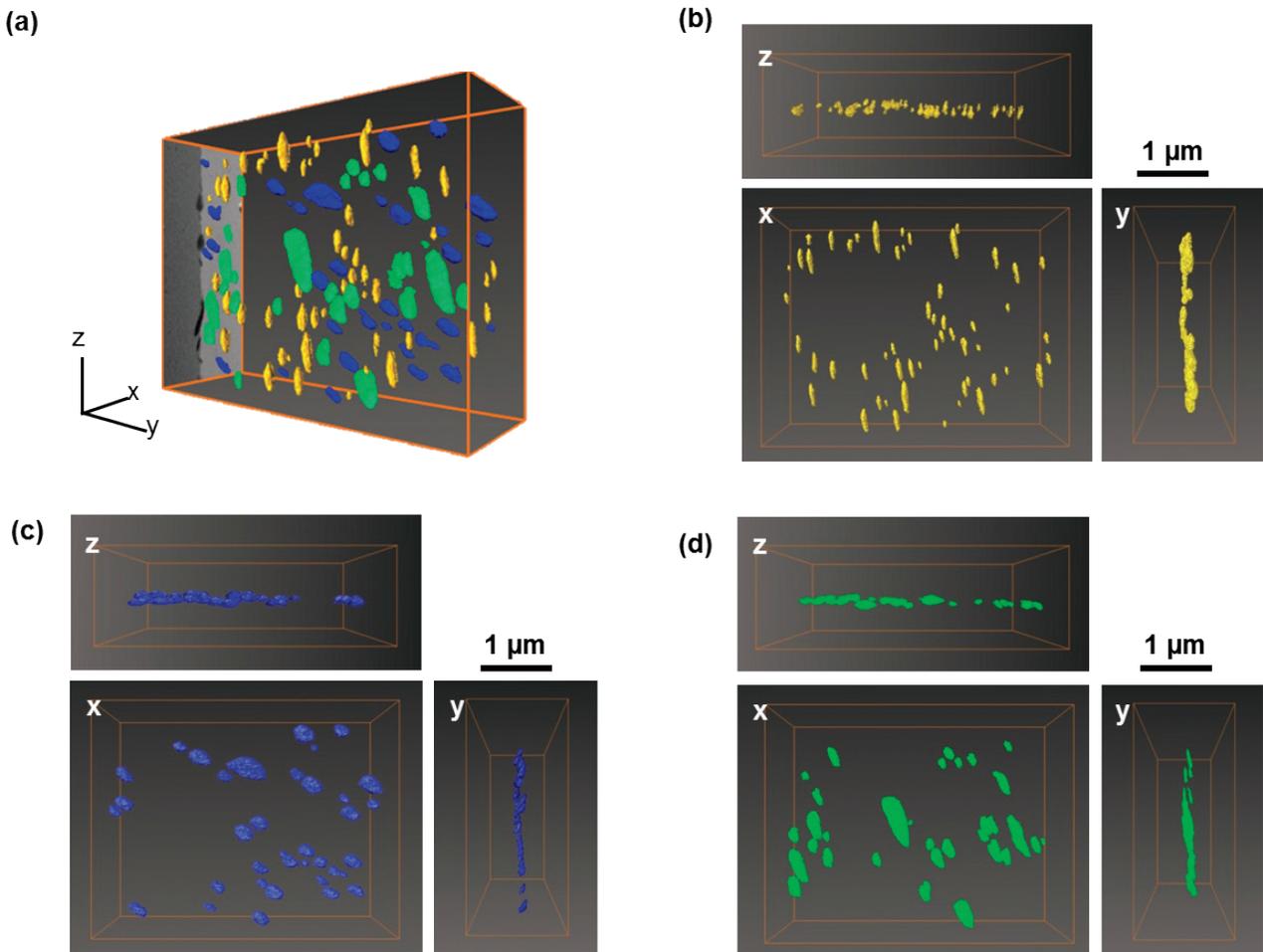


図5 統計処理により3種類に大別された粒界析出物

合性を有さない析出物が存在したためであると考えられる。

## 4 最後に

今回解説したFIB-SEM-SS法を用いた三次元ナノ解析法は、従来の二次元ナノ解析のみからでは解明することが不可能であった鉄鋼材料内部の立体的情報を比較的大きな体積から得ることが可能である。特に、機械的特性の要因である大多数の粒内および粒界析出物を統計処理する事により、分散状態だけでなく、その形態や方位関係を把握することが可能である。新鉄鋼材料の開発や材料の新知見を得るためにも、今後の更なる研究展開が期待されている手法である。

### 参考文献

- 1) M. Li, S. Ghosh, T.N. Rouns, H. Weiland, O. Richmond and W. Hunt : *Mater. Charact.*, 41 (1998), 81.
- 2) D.N. Dunn and R. Hull : *Appl. Phys. Lett.*, 75 (1999), 3414.
- 3) B. Tomiyasu, I. Fukuju, H. Komatsubara, M. Owari and Y. Nihei : *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B136 (1998), 1028.
- 4) T. Sakamoto, Z. Cheng, M. Takahashi, M. Owari and Y. Nihei : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37 (1998), 2051.
- 5) B.J. Inkson, M. Mulvihill and G. Möbus : *Scr. Mater.*, 45 (2001), 753.
- 6) L. Holzer, F. Indutnyi, PH. Gasser, B. Münch and M. Wegmann : *J. Microsc.*, 216 (2004), 84.
- 7) G. Möbus and B.J. Inkson : *Mater Today*, 10 (2007), 18.
- 8) 原徹 : *ふえらむ*, 24 (2019) 7, 444.
- 9) Y. Han, J. Shi, L. Xu, W. Cao and H. Dong : *Mater. Sci. Eng. A*, 530 (2011), 643.
- 10) A.J. Craven, K. He, L.A.J. Garvie and T.N. Baker : *Acta Mater.*, 48 (2000), 3869.
- 11) C.L. Miao, C.J. Shang, G.D. Zhang and S.V. Subramanian : *Mater. Sci. Eng. A*, 527 (2010), 4985.
- 12) C.R. Hutchinson, H.S. Zurob, C.W. Sinclair and Y.J.M. Brechet : *Scr. Mater.*, 59 (2008), 635.
- 13) T.-W. Lee, S.-I. Kim, M.-H. Hong, W.-Y. Kim, Y.-G. Yoo and S.-H. Lim : *J. Alloys Compd.*, 582 (2014), 428.
- 14) B. Dutta, E. Valdes and C.M. Sellars : *Acta Metall. Mater.*, 40 (1992), 653.
- 15) T. Fukunaga, K. Kaneko, R. Kawano, K. Ueda, K. Yamada, N. Nakada and M. Kikuchi : *ISIJ Int.*, 54 (2014), 148.
- 16) C. Hin, Y. Bréchet, P. Maugis and F. Soisson : *Acta Mater.*, 56 (2008), 5535.
- 17) F. Perrard, P. Donnadieu, A. Deschamps and P. Maugis : *Philos. Mag.*, 86 (2006), 4271.
- 18) A.R. Jones, P.R. Howell and B. Ralph : *J. Mater. Sci.*, 11 (1976), 1593.
- 19) 河野理香, 金子賢治, 原徹, 山田和広, 佐藤幸生, 東田賢二, 菊池正夫 : *鉄と鋼*, 101 (2015) 8, 422.
- 20) 越智実, 佐藤弘成, 寺西亮, 佐藤幸生, 濱田純一, 多久島睦子, 原徹, 金子賢治 : *鉄と鋼*, 105 (2019) 4, 418.

(2020年7月27日受付)