

# 先端電子顕微鏡によるナノメートルサイズの析出物解析

## Analysis of Nanometer-Sized Precipitates Using Advanced TEM

山田 克美 YAMADA Katsumi JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員(課長)・工博  
佐藤 馨 SATO Kaoru JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部長・Ph. D.  
仲道 治郎 NAKAMICHI Haruo JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員(副課長)・工博

### 要旨

優れた局所分析機能を有する FE(field emission)-TEM(transmission electron microscope) は高機能鉄鋼材料の研究に欠かせない実験ツールとなっている。ここでは、最近の先端電子顕微鏡の特長および元素分析機能を概説した後、引張り強度 780 MPa 級の熱間圧延鋼板について、フェライト組織強化に有効な (Ti,Mo)C 系炭化物の観察とその存在密度の評価を実施し、析出物が (Ti<sub>0.54</sub>Mo<sub>0.46</sub>)C の MC 型炭化物 (M: metallic elements) であること、粒子分散強化量が 250 MPa 程度と導出されることを示す。次に、MX (X: carbon または nitrogen) 強化型の耐熱鋼に対して EF(energy filtering)-TEM を適用し、特に優れたクリープ特性を達成した試料では、焼もどしマルテンサイト組織内に (V,Cr)N が微細分散していること、その解析結果から EF-TEM の分析空間分解能が 3 nm 程度まで得られることを示す。

### Abstract:

FE-TEM is one of the useful experimental apparatus to study advanced steels due to its superior performance in microanalysis. After a brief review of a recent advancement of TEM and its function of elemental analysis, the authors applied this FE-TEM to the hot rolled steel with tensile strength of 780 MPa. It is concluded that the effective fine precipitates to improve strength of ferrite matrix is MC type carbide and its composition is (Ti<sub>0.54</sub>Mo<sub>0.46</sub>)C. Estimated value of precipitation strengthening was around 250 MPa which was deduced by an analysis of density of these precipitates. Then EF-TEM experiment was conducted on heat resisting steels that were also strengthened by MX. Fine (V, Cr)N was dispersed in the tempered martensitic steel that showed superior creep properties. Spatial resolution in elemental mapping of EF-TEM was close to 3 nm in this case.

### 1. 緒言

鋼中の介在物や析出物の挙動は、素材の強度や加工性などの機械的特性に直接的に影響を及ぼすだけでなく、組織形成や各種物理特性にまで影響することが多い。中でも、析出現象を積極的に利用している高強度低合金鋼 (high strength low alloyed steel, 以下 HSLA 鋼) では、加工熱処理での組織および析出制御の良し悪しが、材質を大きく左右する。このため、1980 年代に HSLA 鋼で広く利用されてきた Ti や Nb 系の炭化物に対しては、多くの研究が実施され、透過電子顕微鏡法 (transmission electron microscopy, 以下 TEM) などによる析出の実態解明が行われてきた<sup>1)</sup>。これらの研究で対象となってきた析出物の大きさは小さくても 20 nm 程度であり、従来の TEM 観察あるいは付随する元素分析機能によって大きさや組成に関する情報取得が可能であった。このことは、20 nm 以下の析出物の存在を

考慮しなくてよいということではなく、汎用型分析 TEM によって十分に解析可能な析出物が 20 nm 程度までだったというべきである。一方、数ナノメートル以下の超微細析出物あるいは原子クラスターと呼ばれる析出前駆段階の存在が重要と考えられる現象は古くから報告されており、たとえば、電界イオン顕微鏡 (field ion microscopy) による直接的観察法<sup>2)</sup> や比熱測定などの間接的な実験による評価<sup>3)</sup> が実施されてきた。近年、FE-TEM (field emission TEM) に代表される電子顕微鏡の飛躍的性能向上により、本来 TEM の持つ高分解能像観察に加えて、ナノメートルオーダーの空間分解能での元素分析が可能になってきた。これにともない、TEM 単独では解析困難であった鉄鋼材料中の微細析出物の挙動解析が、種々の分析機能を装備した高性能分析 TEM 一台によって比較的容易に実施できるようになった。本論文では、鉄鋼微細組織評価に利用されている最近の先端電子顕微鏡の特長を概説するとともに、これを利用したナノメートルサイズの析出物解析の事例を

紹介する。

## 2. 先端分析電子顕微鏡の特長

### 2.1 高輝度電子銃

TEMによるナノメートルサイズの析出物の解析を容易にした大きな技術的進展は、1980年後半から1990年初頭に電界放出型電子銃 (field emission electron gun, 以下FEG) を装備した実用レベルのFE-TEMが登場したことである。当時、すでに元素分析に特化した装置として、冷陰極型FEGをベースとした走査透過電子顕微鏡 (scanning transmission electron microscope, 以下STEM) が商品化されていたものの、一般ユーザーが使いこなすには困難な面が多く普及に至らなかった。操作性、安定性に優れたFE-TEMが市販化され、各種元素分析装置と組み合わせることが可能になったことで、高輝度の微小電子プローブを用いた材料中のナノ領域解析が現実のものとなった。**Table 1**には現在普及しているCold-FEGおよびShottky型FEGと汎用の熱電子型電子銃 (LaB<sub>6</sub>単結晶フィラメント) の電子放出特性を比較して示す<sup>4,5)</sup>。この表から明らかのように、FEGは分析TEMの電子源として広く用いられてきたLaB<sub>6</sub>に比べて圧倒的に高い輝度が得られるため、微小プローブの利用に有利である。さらに、FEGはその電子発生原理から、エネルギーおよび位相のそろった電子波が得られることから、透過電子顕微鏡像自体の分解能向上や分光分析時のエネルギー分解能向上も達成されている。

### 2.2 高分解能電子エネルギー損失分光分析

電子エネルギー損失分光分析 (electron energy loss spectroscopy, 以下EELS) 法は、その分析原理から軽元素分析に優位であることに加え、数電子ボルト以下の高いエネルギー分解能によって、元素状態解析にも応用できる分析手段である。1980年代後期に画期的な並列同時記録型分光器 (parallel EELS) が市販化されて以降<sup>6)</sup>、広範に利用されるようになってきた。さらにFE-TEMにおいては、

**Table 1**に示したように、入射電子のエネルギー分解能が1 eV以下であることから、現在の先端的分析電子顕微鏡におけるEELS分析は空間分解能、エネルギー分解能の点で飛躍的な向上が実現しており、半導体分野を中心にナノ領域の界面状態分析などに応用されている。さらに、1990年半ばからは、このEELS法に基づくエネルギーフィルタリング電顕法 (energy filtering TEM, 以下EF-TEM) がフィルター機能を既存のTEMコラムに付与するのみで可能となっている<sup>7)</sup>。

### 2.3 高速EDXSスペクトラルマッピング

TEMにおける元素分析機能のなかでも、エネルギー分散型X線分光法 (energy dispersive X-ray spectroscopy, 以下EDXS) は、1980年代より材料科学分野において多用されてきたが、2.1節で述べたFEGの登場により、高い分析位置精度と良好なS/Nで、スペクトルが短時間で取得できるようになった。さらに、コンピュータのデータ処理速度が飛躍的に向上してきたこともあって、STEM機能\*での多点分析、線分析および面分析が圧倒的に容易になった。本論文では紙面の都合上具体的データは示さないが、現在では、各分析点でのスペクトルをすべて蓄積するスペクトラルマッピングにより、従来のX線相対強度表示による強度マッピングではなく定量マッピングが可能となっている<sup>8)</sup>。

## 3. 780 MPa級ハイテン中の(Ti,Mo)Cの析出解析

### 3.1 ナノ析出分散強化鋼

現在、自動車、建築、造船など幅広い分野でハイテン (high-tensile strength steel) と呼ばれる高強度鋼 (引張り強度で350 MPa以上) が使われている。特に自動車分野においては、部品の軽量化、衝突安全性の確保を同時に満足するために、鋼素材の高強度化が指向されている。高強度材適用による薄肉化は、軽量化による燃費向上すなわちCO<sub>2</sub>削減への寄与も大きく、本来相反する特性である延性や加工性を維持しながら高強度化の限界を追求する鉄鋼素材の設計・開発が盛んである。

鋼を強化する手法としては、固溶強化、転位強化、結晶粒微細化強化、粒子分散強化があり、工業的に製造されている鉄鋼材料ではこれらの組み合わせで強化が図られている<sup>9,10)</sup>。通常、鋼の母相は、加工前に加熱された温度域では面心立方格子のオーステナイト相であり、熱間加工の途中もしくは終了後に体心立方格子のフェライト相に変態する。鋼中の炭素をはじめとする諸元素の量で上記の変態が起こる温度を制御可能であり、また冷却速度の制御により

Table 1 Comparison of specific values among different types of electron source (Energy width are general values at acceleration voltage 200 kV.)

	Thermo ionic emission (LaB <sub>6</sub> )	Cold Fe W: (100)	Shottoky FE W: (310) with ZrO <sub>2</sub>
Brightness (A·cm <sup>-2</sup> ·sr <sup>-1</sup> )	1 to 5 × 10 <sup>5</sup>	1 × 10 <sup>7</sup> to 10 <sup>9</sup>	5 × 10 <sup>8</sup> to 10 <sup>9</sup>
Energy width (eV)	2	< 0.4	< 0.8
Minimum probe diameter (nm)	10 to 20	< 1.0	1.0
Life time (h)	150 to 200	Permanent	> 9 000
Required vacuum (Torr)	10 <sup>-5</sup> to 10 <sup>-6</sup>	< 10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-8</sup> to 10 <sup>-9</sup>

\* 最近のTEMではモードの切り替えでSTEM機能が使えることが多い。

パーライト、ベイナイト、マルテンサイトあるいはこれらが混合したさまざまな変態組織を形成させることができる。このような知見に基づいて、TMPC (thermo mechanical controlled process) を駆使して高度に鉄鋼の組織と析出を制御した鋼が安定的に製造されている<sup>11)</sup>。鉄鋼材料では、高温域で固溶状態にある種々の元素が低温域で析出する。この析出物には窒化物、炭化物、硫化物、炭硫化物、金属間化合物などがあるが、目的によって比較的大きな析出物を形成させ、鋼の母相を純鉄に近い状態にする場合や、鋼中に析出物を形成しやすい合金元素を積極添加し、微細析出物を組織中に分散させることもある。ここでは、10 nm 未満の析出物を最大限に活用して開発された 780 MPa (80 kgf/mm<sup>2</sup>) 級のナノ析出分散強化鋼を対象として、その強化因子である複合炭化物を TEM によって解析した結果を紹介する。

### 3.2 試料および実験方法

試料は、0.04C-1.5Mn (mass%) を基本成分とし、合金元素として Ti と Mo を添加した熱間圧延鋼板を用いた。熱間加工条件、冷却条件、冷却停止と析出温度域での保持を最適に行うことで、780 MPa 以上の引張り強度が得られるとともに延性と加工性にも優れた材料が開発された<sup>12,13)</sup>。

実際にこの高強度鋼は自動車の足回り部材として用いられている<sup>14)</sup>。今回、析出物解析に用いた鋼は熱間圧延後、923 K で巻取した素材である。SEM 用、TEM 用試料はともに電解研磨法で作製した。電解液は、メタノール-ブチルセロゾルブ-過塩素酸 (10:6:1) 混合電解液を用いた。電解液を約 243 K に冷却し、電解電圧 25 V の条件で電解研磨し、FE-SEM および FE-TEM 観察に供した。析出物の組成分析には FE-TEM に装備された EDXS を用いた。

### 3.3 実験結果

#### 3.3.1 SEM 観察

Photo 1 は、FE-SEM を用いて加速電圧 5 kV で観察した引張り強度 807 MPa の Ti-Mo 添加鋼の反射電子像であ

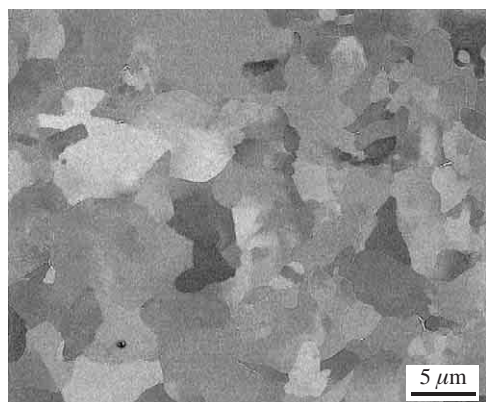


Photo 1 A backscattered electron image of the Ti and Mo bearing steel with tensile strength over 800 MPa

る。結晶方位の違いを反映した回折コントラストが観察されている。平均結晶粒径は 5 μm 以上であり、取り立てて細かい訳ではない。また、マルテンサイトやパーライトという強化組織も観察されない。この組織写真だけをもとに見積もれば、引張り強度が高々 500 MPa 程度にしか見えな

#### 3.3.2 TEM 観察・分析による析出物同定

対象試料が実際には引張り強度 807 MPa を示した理由を明確に示しているのが、Photo 2(a) および (b) の TEM 像である。明視野像および暗視野像で示したように鋼の母相中には、20 nm 程度の大きさの粒子も見られるが、10 nm 未満で平均 3 nm 程度の大きさの粒子が多数観察された。0.12C-1.8Mn を基本成分とし、Ti と Nb を添加した 780 MPa 級の鋼では 30 nm 以上の炭化物が観察されており<sup>15)</sup>、今回の鋼では、はるかに微細な析出物が分散していることが分かる。

Ti-Mo 添加系で観察された微細粒子の多くは、熱間圧延工程における巻取温度域 (~923 K) の恒温変態時に析出したと推定される。なぜならば、この種の鋼ではしばしば Photo 3 に示すような規則的な列状析出形態が認められるが、これは母相がオーステナイトからフェライトに変態する時の相界面に析出していることを示唆している。類似の析出形態は、古くは V 添加鋼中の VC 析出でも報告されている<sup>13)</sup>。析出物の EDXS を用いた分析結果を母相の分析結果と合わせて Fig. 1(a) および (b) に示す。母相と比べて、析出物では明確に Ti, Mo, C の濃化が認められ、これらの微細析出物は Ti と Mo を含有する炭化物であると考えられる。Ti および Mo の K<sub>α</sub> 線を用いて定量分析を行った結果、Ti と Mo の原子比は平均で 0.54 : 0.46 であることが分かった。Mo の鋼中での安定な炭化物は一般的には Mo<sub>2</sub>C であり、通常は単独で MoC を形成しない。今回観察された Ti と Mo を含有する炭化物は、当初 TiC と Mo<sub>2</sub>C が合体して

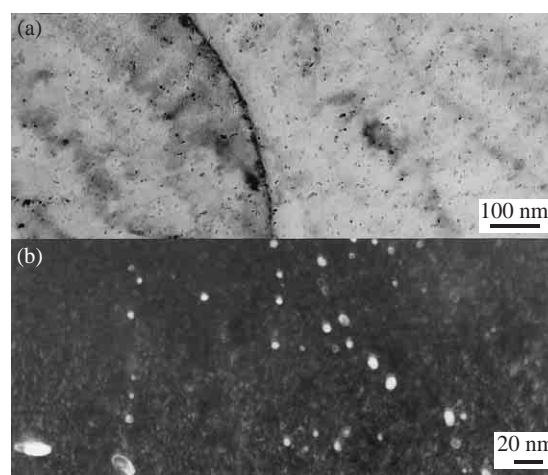


Photo 2 TEM images obtained from the steel of Photo 1 under slightly defocused condition ((a) A bright field image and (b) A dark field image with specific diffraction spot from precipitate)

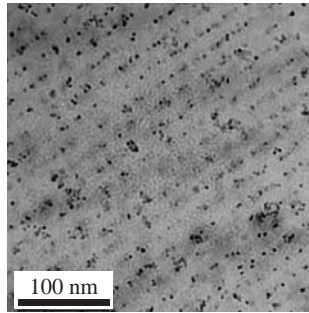


Photo 3 A typical defocused TEM bright field image of the Ti and Mo bearing steel representing periodic line feature which is resulted from interface precipitation during  $\gamma \rightarrow \alpha$  transformation at coiling temperature

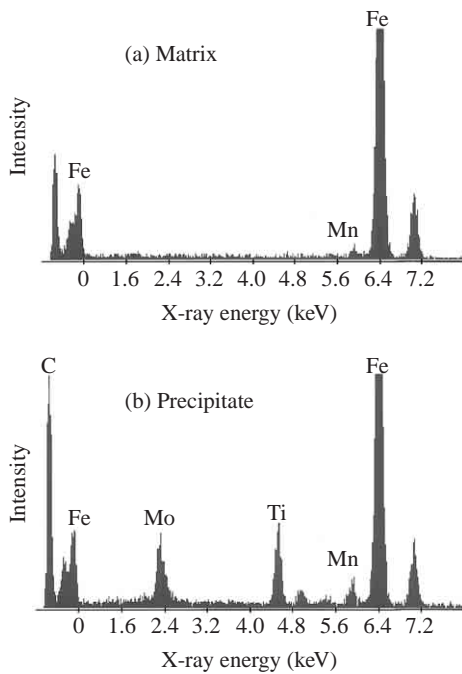


Fig.1 EDX spectra obtained from (a) matrix and (b) fine precipitate which are embedded in a thin foil specimen

複合している可能性も考えられたが、ナノプローブ電子回折図形や、別途行った電解抽出残さのX線回折の測定では、NaCl型の結晶構造を有するMC型炭化物以外の可能性は低いことが分かった。

Fig. 2(a) および (b) は、Ti-Mo 添加鋼中の (Ti,Mo)C を

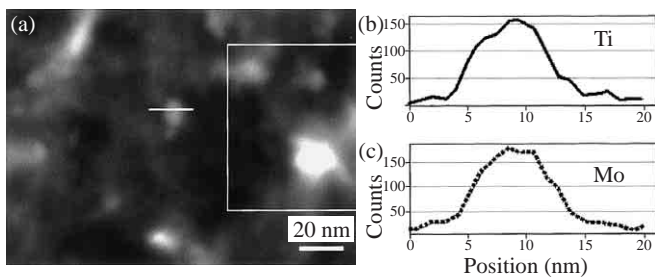


Fig.2 (a) An annular dark field STEM image of fine (Ti, Mo)C (Line profiles of X-ray intensity of Ti- $K_{\alpha}$  (b) and Mo- $L_{\alpha}$  (c) along with a white line inside (a))

STEM モードで撮影した環状暗視野像と、公称プローブ径 1 nm のビームを 1 nm ピッチで走査させ測定した EDXS 線分析結果である。分析は、Fig. 2(a) 中に示した線に沿って、微細析出物を含む長さ約 20 nm の区間で行っている。写真中の右側に四角で囲った領域を試料ドリフト補正のための参照領域とした。Ti- $K_{\alpha}$  と Mo- $L_{\alpha}$  の特性 X 線強度は連動しており、析出物内で Ti と Mo の比は一定であると考えられる。このような実験結果より、本鋼種の微細析出物は M として Ti と Mo の両方が含まれる、代表組成 (Ti<sub>0.54</sub>Mo<sub>0.46</sub>)C の MC 型炭化物であると結論付けた。

### 3.3.3 粒子分散強化量の推定

前項で同定されたナノ析出物による分散強化量を推定する目的で、TEM 薄膜観察により析出物の存在密度を算出した。一般に、抽出レプリカにより析出物だけを支持膜上に転写できれば、単純な質量吸収コントラストで析出物を認識できるが、今回のように平均粒径 3 nm 程度の炭化物の場合、高精度に抽出レプリカ試料にする技術が不十分であるため薄膜試料を用いた。第二相粒子の密度計測方法は古くから確立しており、観察している領域の試料の厚さを評価した上で、表面で切断されている析出物と投影した場合に深さ方向で重なるために数え落とされている粒子の両方を補正すればよい<sup>16)</sup>。しかし、今回のケースでは粒子は 10 nm 未満と小さく、試料の厚さも 50 nm 未満の領域としたため、表面効果も重なり効果も無視した。また、薄膜試料を用いた第二相粒子の密度測定で注意すべき点は、微細な析出物が回折条件によっては観察されないことである。析出物の数え落としを回避するためには、近年普及してきた EF-TEM により分光的に Ti や Mo の元素の濃化領域を識別する方法が望ましいが、精度や元素選択性の問題もある。その応用例については次章で述べることにし、ここでは簡便なデフォーカス（焦点はずれ撮影）法で撮影した明視野像によって粒子密度測定を行った。デフォーカス法では、材料中のボイドなど電子散乱因子が異なる領域でフレネル縞が現れるため、第二相粒子の観察が容易である<sup>17)</sup>。

Photo 4(a) および (b) に同一視野から撮影した正焦点像と約 2  $\mu\text{m}$  の不足焦点で撮影したデフォーカス像を比較して示す。正焦点像で見落としていた微細析出物がデフォー

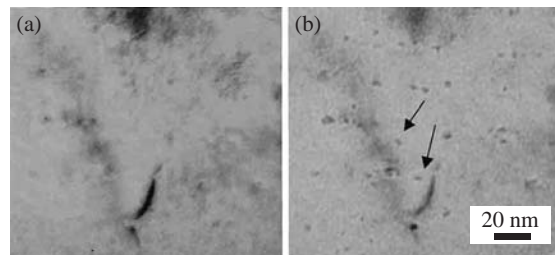


Photo 4 Bright field images of the Ti and Mo bearing steel with tensile strength over 800 MPa ((a) A just focused image and (b) An under focused image of the same area)

カス像では観察でき（確認できた析出物の一部を矢印で示した）、粒子の数え落としは軽減する。回折条件の違いによってどの程度の数え落としが起こるかの定量的な評価は今後の課題である。観察領域における析出粒子密度を求めするための試料厚さ測定には、EELS法を適用した。EELSを用いた試料厚み決定に関しては、弾性散乱強度と非弾性散乱強度の比から算出する一般的手法を用いた<sup>18)</sup>。その結果、たとえばPhoto 2(a)の明視野像を撮影した領域では試料厚さは30 nm程度であった。ランダムに測定領域を複数選択して測定した結果、本鋼でのナノ析出粒子密度は $1.7 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ と見積もられた。

析出物の存在密度としてこの値を用い、析出物の組成を $(\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.5})\text{C}$ と近似し、炭化物がNaCl型構造であることに基づき算出した析出物の密度を $6.87 \text{ g/cm}^3$ として粒子分散強化量 $\sigma$ を以下のように見積もった。粒子分散強化量の計算にはAshby-Orowanの下記の式を用いた<sup>19)</sup>。

$$\sigma(\text{MPa}) = 5.9\sqrt{f} \ln(X/0.00025)/X$$

$f$ : 析出物の体積分率

$X$ : 析出物の平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )

ここに上記の値を用いて算出した $f$ およびランダムに測定して決定した析出物の平均粒径 $X$ として3 nmを代入した場合、強化量は250 MPaと見積もられた。強化機構としてAshby-Orowanのモデルを使うべきか、cutting（せん断）モデル<sup>20)</sup>を使うべきかの議論は残る。さらに、TEMの限られた領域での析出物のサイズと存在密度決定の精度も十分とは言いきれない。粒径については画像解析により、平均粒径だけではなく、サイズ分布を求めることが強化量評価の精度を上げる。したがって、強化量の絶対値評価については、さらに議論を深める必要があるものの、類似の基本成分で粒子分散強化を起こさない材料と、本材料の引張り強度の差は300 MPa程度であることから、今回の強化量の見積もりは実際の強化量に良く一致していると考えられる。

## 4. EF-TEMによる鋼中析出物解析事例

### 4.1 MX析出制御型高強度耐熱鋼

発電プラントで用いられるタービンやボイラー配管などは、高温かつ応力下で使用されるため、耐疲労や耐クリープ特性が重要視され、耐熱鋼と総称される鉄鋼材料が適用されている。石炭焚き火力発電プラントでは、エネルギー変換効率の向上や石炭消費量低減の観点から、プラント運転温度をより高温にすることが望ましい。こうした要望に答えるべく、日本をはじめ欧州や米国において、低コストでより高温強度特性に優れるフェライト系耐熱鋼の開発が精力的に行われてきた。高温域クリープ強度を向上させる

には、3.1節でも述べたように、種々の強化因子を高精度に制御する必要がある。たとえば9~12%Cr系耐熱鋼の高温クリープ強化に対してのNbやVを含有するMX型析出物や微量B添加の有効性は、藤田らの冶金的検討により1970~1980年代には明らかにされており<sup>21,22)</sup>、後の耐熱鋼研究に大きな影響を及ぼしている。高強度フェライト系耐熱鋼では1023 Kを越える高温域焼戻し処理によってマルテンサイトラス境界に $\text{M}_{23}\text{C}_6$ 系炭化物を析出させ、粒内は微細なMXの析出で強化するという基本思想で材料設計がなされている。ここでは、MXの分散強化を最適化する目的で、実験室レベルで検討した材料に対してEF-TEM観察を実施した結果を紹介する。

### 4.2 試料および実験方法

観察対象とした耐熱鋼は、0.08C-9Cr-3.3W-3.0Co-0.2V-0.05Nb-0.05N-0.005B (mass%)を基本成分として1473 Kで溶体化処理した後水冷し、1043 Kで焼もどした実験室溶解材である。通常の溶体化後に放冷した場合に比べて、MXの均一微細化が図られ、試験温度923 K、負荷応力120 MPaにおけるクリープ破断寿命が50%近く向上することが確認されている<sup>23)</sup>。

試料作製にはツイングジェット電解研磨装置を用いた。電解液は10%過塩素酸-メタノールで、約253 Kに冷却し、電圧20 Vの条件で作製した。観察にはポストコラム型エネルギーフィルターを装備したFE-TEMを適用した。本手法は、3.3.3項でも記述したように、析出物の認識が回折条件に大きく依存する場合、数え落しなく析出相を可視化できる技術として早くから注目されており、鉄鋼分野ではオーストリアのグループを中心に積極的に活用されている<sup>24)</sup>。本実験ではCr, V, C, Nを着目元素とし、一般的に実施されている3 window法<sup>25)</sup>によって析出物からの各元素の強度マップ像を得た。

### 4.3 結果

#### 4.3.1 焼もどし析出相の可視化例

Photo 5(a)~(e)は通常の熱処理を施した焼もどしマルテンサイト内の析出状態を示すEF-TEM観察結果の一例である。ほぼ従来のTEM像に対応するPhoto 5(a)の弾性散乱電子像においては、100 nm程度の析出物が容易に認識される。Photo 5(b)および(e)のC-K殻励起像およびCr-L殻励起像は $\text{M}_{23}\text{C}_6$ の析出に対応するものである。次にPhoto 5(c)および(d)に示すN-K殻励起像およびV-L殻励起像から、MX型析出物はマルテンサイトラス界面に局部的に存在することが分かる。粒内強化を通じてクリープ特性に有効といわれている微細なMXの粒内析出は少なくともこの試料では顕著に認められなかった。

#### 4.3.2 微細MXの可視化と分析空間分解能

MX形成元素の増加（主としてN）に応じて、抽出残渣

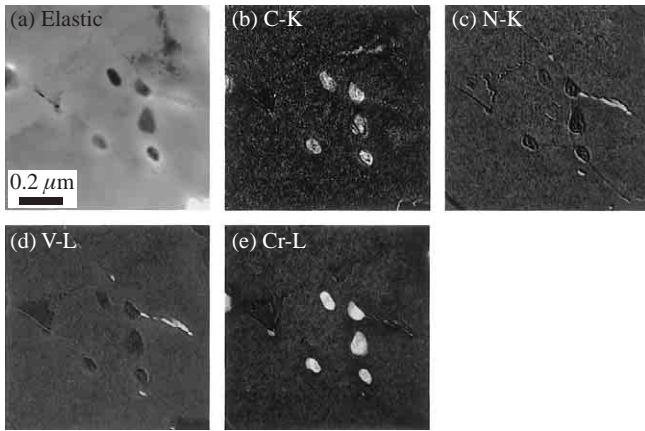


Photo 5 EF-TEM images representing a typical precipitation in a tempered martensitic steel ((a) An elastic scattering, (b) C-K Edge mapping, (c) N-K Edge mapping, (d) V-L Edge mapping, and (e) Cr-L Edge mapping images, respectively)

などで評価されるMXの総析出量は増加するものの、クリープ強度は飽和傾向となる。これは、焼ならし時点での未固溶MXが多くなることと、焼ならし後の空冷過程において、Nb(C,N)の析出抑制ができず、これを核としたVN形成によりMXが粗大化してしまうためと考えられる<sup>26)</sup>。したがって、MX析出強化を最大限活用し、さらなるクリープ強度向上を図るには、従来の熱処理過程を見直す必要がある。Photo 6(a), (b) および (c) はこのような考えに基づき、MXの微細分散化を積極的に実施した材料を923 Kでクリープ破断材させた試料中のMXのEF-TEM観察結果である。マルテンサイト母相中に薄い板状析出相が特定の方位関係を有して存在している。Photo 6(a)の弾性散乱像だけでは一部の析出物の認識が困難であるが、Photo 6(b) お

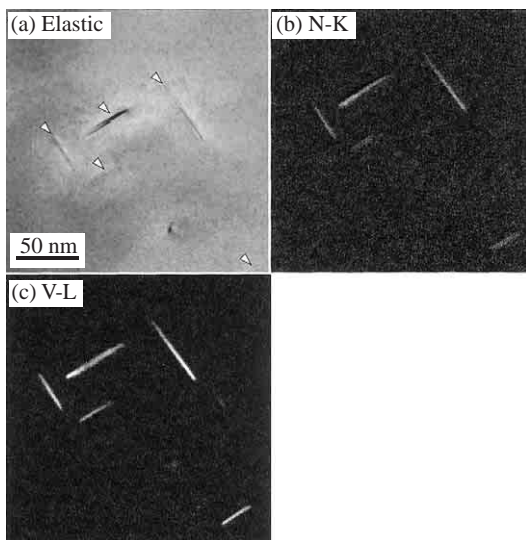


Photo 6 EF-TEM image obtained from a creep ruptured martensitic steel in which fine MX distribution is achieved ((a) An elastic scattering, (b) N-K Edge mapping, and (c) V-L Edge mapping images, respectively)

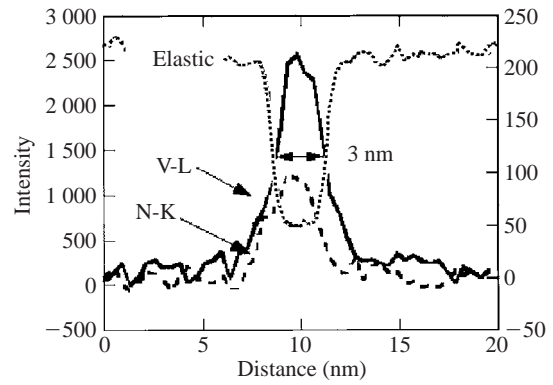


Fig. 3 Intensity profiles on the line across a platelet MX shown in Photo 6

よび (c) の N-K 殻励起像と V-L 殻励起像によって明らかな存在が確認される。3.1 節で紹介した、母相中に埋没している数ナノメートル程度の球状析出に比べて、このMX型析出物のように、観察方向（試料厚み方向）に板状析出物が垂直に立っている形態では、EF-TEM法の適用が有利であることはすでに報告されている<sup>27)</sup>。

Photo 6のマッピング像において、析出物と直交する20 nmの線分上でのマッピング像強度プロファイルの例をFig. 3に示した。EF-TEM法での分析空間分解能としてはN-K殻励起像においても3 nm程度が得られることが明らかである。

## 5. 結言

本論文では先端的電子顕微鏡としてのFE-TEMならびに代表的元素分析手法について概説するとともに、鋼中析出物への適用結果から以下のことを明らかにした。

- (1) FE-TEMに付随したEDXSやEELSなどの元素分析の空間分解能は、原理的にはシングルナノメートルに達している。
- (2) FE-TEMの局所解析能力を780MPa級の析出物分散強化鋼の解析に適用し、析出物が(Ti<sub>0.54</sub>Mo<sub>0.46</sub>)CのMC型炭化物であることを明らかにした。
- (3) 上記析出物の平均サイズと分散状態の解析から、Ti-Mo複合添加のナノ析出分散強化鋼における析出強化量が250 MPa程度と導出した。
- (4) MX強化型の耐熱鋼中の微細析出物に対してEF-TEM法を適用した結果、その分析空間分解能は窒素マッピング像においても約3 nmが得られた。

なお、本論文の3章の記述は文献28)からの転載である。

## 参考文献

- 1) たとえば、Ouchi, C.; Sanpei, T.; Okita, T.; Kozasu, I. Proc. of 'Hot deformation of austenite.' Balance, J.B. ed. New York, The Metallurgical Society of AIME, 1977, p. 316-340.
- 2) たとえば、Cerezo, A.; Godfrey, T. J.; Sijbrandij, S. J.; Smith, G. D.; Warren, P.J. Rev. Sci. Instrum. vol. 69, 1998, p. 49.

- 3) たとえば, 徳永洋一, 森重光之. 日本金属学会誌. vol. 43, 1979, p. 834-840.
- 4) Reimer, Ludwig. Transmission electron microscopy, Springer Series in Optical Sciences. vol. 36, 1984, p. 86-99.
- 5) Mul, Peter M.; Bormans, Ben J. H.; Otten, Max. Philips Electron Optics Bulletin. no. 130, 1991.
- 6) たとえば, Colliex, C.; Manoubi, T.; Krivanek, O. L. J. Electron Microsc. vol. 35, no. 4, 1986, p. 307-313.
- 7) たとえば, Krivanek, O. L.; Gubbens, A. J.; Dellby, N.; Meyer, C. E. Microsc. Microanal. Microstruc. vol. 3, 1992, p. 187-199.
- 8) たとえば, 渡辺万三志; Williams, D.B. 第14回分析電子顕微鏡討論会予稿集. 1998, p. 33-38.
- 9) 牧正志. 特殊鋼. vol. 52. 2003, p. 4-8.
- 10) 牧正志. 金属. vol. 71, 2001, p. 771-780.
- 11) たとえば, Ouchi, C.; Okita, T.; Yamamoto, S. Trans. ISIJ. vol. 22, 1982, p. 608.
- 12) Funakawa, Y.; Shiozaki, T.; Tomita, K.; Yamamoto, T.; Maeda, E. ISIJ International. vol. 44, 2004, p. 1945-1951.
- 13) 船川義正, 富田邦和. 特殊鋼. vol. 52. 2003, p. 37-38.
- 14) 瀬戸一洋. 工業材料. vol. 52. 2004, p. 22-25.
- 15) Honeycomb, R. W. K. Metall. Trans. A. vol. 7A, 1976, p. 915-936.
- 16) Hirsch, P. B.; Howie, A.; Nocolson, R. B.; Pashley D. W.; Whelan, M. J. Electron Microscopy of Thin Crystals. London, Butterworth, 1965, p. 424-427.
- 17) S. Iijima, Optik. vol. 47, 1977, p. 437-452.
- 18) Egerton, R. F. Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope. 2nd ed. Plenum Press, New York, 1986, p. 304-305.
- 19) レスリー, ウィリアム C. 鉄鋼材料学. 幸田成康監訳, 熊井浩, 野田竜彦訳. 丸善, 1985, p. 213.
- 20) Strudel, J. L. Physical Metallurgy. 2nd ed. By Cahn, R. W.; Haasen, P. North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1983, p. 1421-1486.
- 21) Fujita, T.; Asakura, K.; Sawada, T.; Takamatsu, T.; Otaguro, Y. Metall. Trans. vol. 12A, 1981, p. 1071.
- 22) Asakura, K.; Fujita, T. Report of the 123rd Committee on Heat-Resisting Metals and Alloys. vol. 27, no. 3, 1986, p. 13.
- 23) Yamada, K.; Igarashi, M.; Muneki S.; Abe, F. ISIJ Int. vol. 42, no. 7, 2002, p. 779-784.
- 24) たとえば, 入手先 <<http://www.felmi-zfe.tugraz.at/welcome.html>>, (参照 2006-01).
- 25) Egerton, R. F. Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope. 2nd ed. Plenum Press, New York, 1986, p. 330-334.
- 26) Yamada, K.; Igarashi, M.; Muneki S.; Abe, F. ISIJ Int. vol. 41, Suppl., 2001, S116-120.
- 27) Yamada, K.; Sato, K.; Kurata H.; Kobayashi, T. J. of Electron Microscopy. vol. 48, no. 1, 1999, p. 9-15.
- 28) 佐藤馨, 仲道治郎, 山田克美. 顕微鏡. vol. 40, no. 3, 2005, p. 183-187



山田 克美



佐藤 馨



仲道 治郎