

球面収差補正 STEM が導く鋼の極微細世界

Sub-Nano World in Steels Clarified with Cs-Corrected STEM

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 (副部長)・工博
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 (副部長)・博士 (工学)
佐藤 馨 SATO Kaoru JFE スチール スチール研究所 主席研究員・Ph.D.

要旨

球面収差補正走査透過電子顕微鏡 (Cs-corrected scanning transmission electron microscope, 以下 Cs-corrected STEM) が, 2005 年に市販開始されて 10 年が経過した。JFE スチールでは早くからこの技術をサブナノメートル解析に必須な装置として着目し, 2006 年に鉄鋼分野としては世界で初めて Cs-corrected STEM を導入した。JFE スチールは, この技術を高強度鋼中のナノ析出物の解析, 鋼材や Ni 合金の結晶粒界偏析評価, および鋼板表層における不動態皮膜の元素分析に適用し, これまで不明確であったサブナノメートル領域の構造と組成について明らかにした。

Abstract:

A decade has already passed since Cs-corrected scanning transmission electron microscope (Cs-corrected (S) TEM) technology was launched into a market of electron microscopy in 2005. JFE Steel recognized this technology from its early stage and pressed ahead with the world's first installation in the steel research field focusing on the possibilities as one of the absolute necessities for sub-nano analysis. In this paper, JFE Steel applied Cs-corrected STEM from 2006 to study on nano-sized MC (M: Metallic elements, C: Carbon) carbide in high strength steels, ultra thin passive films formed on type 304 stainless steels and grain boundary segregations on Fe and Ni based alloys. The elemental analyses within sub-nanometer resolution using Cs-corrected STEM have given necessary and sufficient compositional information for considering fine precipitation behavior and corrosion resistance corresponding to each material.

1. はじめに

透過電子顕微鏡 (Transmission electron microscope, 以下 TEM) は, 材料のナノメートル領域での構造解析を牽引してきた重要な解析手法の一つであり, その像分解能は汎用の装置において, 1960 年代にすでに 0.2 nm が達成されている¹⁾。1990 年代初頭には, 高輝度電子源として電界放出電子銃 (Field emission source, 以下 FE) の採用により, 元素分析の空間分解能も格段に改善した。JFE スチールは, 1990 年に最初の本格的な FE-TEM を導入し, 鉄鋼組織のナノメートル領域の構造解析に応用してきた²⁾。しかし, 市販ベースの FE-TEM では, 電子ビームをサブナノメートルまで絞ることができても十分な電流値が得られず, 元素分析でサブナノメートル分解能を達成することは容易でない場合が多かった。この状況を克服したのが, 1998 年発表されたドイツの Rose と Haider のグループによる電子顕微鏡の球面収差補正システムである³⁾。この技術開発によって, サブナノメートル分解能での顕微鏡観察と元素分析が, 加速電圧 200~300 kV の市販装置で可能となった。JFE スチー

ルでは 2005 年に市場導入された本技術にいち早く着目し, 2006 年に国内 1 号機, 鉄鋼分野では世界で初めて Cs-corrected STEM (FEI 社製 TITAN80-300) を導入し⁴⁾, 各種鉄鋼組織のサブナノメートル領域解析を開始した。本論文では, その解析事例を紹介する。

2. 鋼中ナノメートルサイズ炭化物の解析

2.1 原子分解能 STEM 像観察

当社が 2001 年に開発した TS: 780 MPa 級の高強度熱間圧延鋼板 NANO ハイテン^{®5)} は, 高い引張強度と優れた孔広げ性を両立した理想的鋼板であり, その高い成形性は自動車足回り部品への適用により, 車体軽量化に大きく寄与している。本鋼の主たる強化機構は軟質なフェライト結晶粒内に微細分散した MC 型 (M は金属元素, C は炭素) のナノメートルサイズの炭化物による分散強化であり, これらが主として巻取り中の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に伴う相界面析出現象によって実現することが, すでに明らかになっている^{6,7)}。相界面析出現象は 1980 年代までに実験室レベルで研究が盛んに行なわれたが^{8,9)}, これを工業的に安定して実現するには高度な製造技術が必要であった。一方, わずか数ナノメートル程度

2015年7月28日受付

の炭化物の実態解明を、汎用分析電顕で行なうには限界があり、特にその内部構造に関しては不明であった。写真1に、TiとMoからなるMC型炭化物の高分解能TEM (High

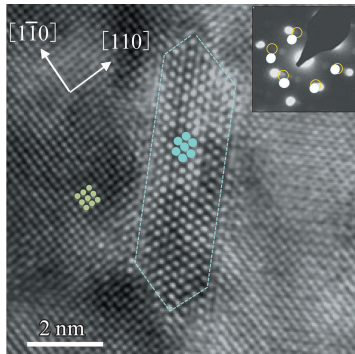


写真1 MC炭化物の高分解能TEM像とその電子回折図形

Photo 1 High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image of nanometer-sized MC (M: Metallic elements, C: Carbon) and its electron diffraction pattern

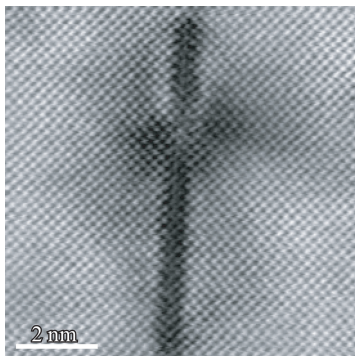
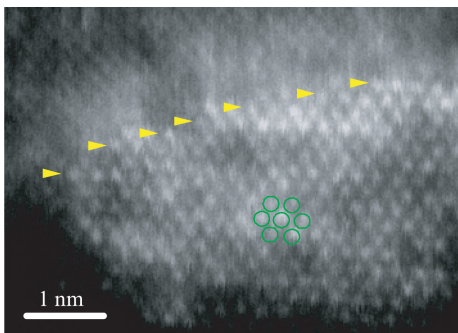


写真2 薄い平板状MC炭化物の高分解能STEM-明視野像

Photo 2 High resolution scanning transmission electron microscopy (HRSTEM)-bright field (BF) image of a thin platelet MC (M: Metallic elements, C: Carbon)



Arrows indicate steps of crystal plane during ripening by post heat treatment.

写真3 粗大化させた平板状MC炭化物の断面方向からの高分解能STEM-環状暗視野像

Photo 3 Cross-sectional High resolution scanning transmission electron microscopy (HRSTEM)-annular dark field (ADF) image of platelet MC (M: Metallic elements, C: Carbon)

resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 像を示す¹⁰。これは球面収差補正していないHRTEM像だが、本体がアクティブ型除振台に設置されていることなど、従来よりも圧倒的に設置環境がよいため像質は非常によい。この炭化物は基本的に母相フェライトとBaker-Nuttingの方位関係¹¹を保ちながら平板状形態で析出し、その成長方向は結晶学的に整合性のよい盤面に平行方向である。写真2にはCs-corrected STEMを用いて原子分解能での析出物観察を行なった例を示す。この写真はSTEM-明視野像で、厚み1 nm未達の極薄板状の炭化物を厚み断面方向から観察している。析出物の盤面は直線的で、母相側の原子列の乱れはほとんど認められない。一方、意図的に後熱処理を行なって析出物を粗大化させた場合には、写真3の高分解能STEM環状暗視野像(HRSTEM-ADF)に示すようにこの盤面が、原子面単位のステップ構造を形成して円弧状に張り出すことが明確となった。

2.2 高分解能EDS分析による炭化物組成決定

2.1節で示したナノメートルサイズの炭化物組成は、すでに汎用のFE-STEM法によって分析が実施され、これらの炭化物を構成する金属元素の比率が明らかにされている⁷⁾。しかし、炭化物が通常の巻き取り処理過程で容易に成長しない理由については、母相との結晶学的な整合性に加え、炭化物を構成する元素の一つであるMoの拡散遅延効果の有無を、高分解能で検証する必要がある。Cs-corrected STEMによって原子面単位に近い間隔でEDS (Energy dispersive X-ray spectroscopy) 線分析を実施した結果を写真4に示す。

元素分析時のプローブ径は0.2 nm未達、炭化物の厚み方

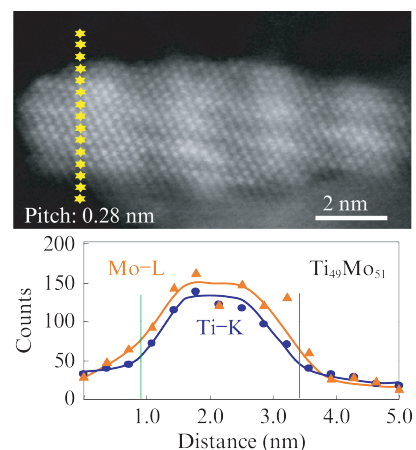


写真4 高分解能STEM-環状暗視野像と板状MCの断面を横切るEDS線分析結果

Photo 4 High resolution scanning transmission electron microscopy (HRSTEM)-annular dark field (ADF) image and its energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) line analysis across a platelet MC (M: Metallic elements, C: Carbon)

向を横切る線分析の間隔は 0.28 nm である。複合炭化物を構成する金属元素 Ti, Mo の X 線強度は炭化物の周囲および内部で一定で, Mo の拡散律速で表面に Mo が濃縮する状況は確認できなかった。このことから, 数ナノメートルの炭化物の段階では, すでに炭化物内の組成はほぼ一定となっており, その成長を抑制する要因は, もっぱら結晶学的な制約と, 巻き取り温度域における Ti や C などの炭化物構成元素の枯渇にあると考えられ, ナノメートルサイズの炭化物利用の基本成分設計指針を得ることができた。

3. 結晶粒界のサブナノメートル分析

3.1 極低炭素ベイナイト鋼中の Mo の結晶粒界偏析

結晶粒界における特定元素の偏析は, 内部組織形成, 粒界脆化さらには応力腐食割れなどに強く影響して, 材料特性を支配する重要な構造因子の一つである。たとえば, P や S のような元素は, 結晶粒界に偏析しやすく粒界割れを容易に引き起こす。このような現象に関しては, 粒界破面をオーグジュ電子分光法 (Auger electron spectroscopy, AES) によって分析し, 偏析量や偏析幅の評価が行なわれている^{12,13)}。微量 B の結晶粒界への偏析については, 極低炭素鋼板における耐二次加工脆性抑制や, $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態を抑制する効果が広く知られている。しかし, その結晶粒界は AES の装置内で常に割れるわけではなく, むしろ偏析によって結晶粒界が強化されている場合などは破断面分析の適用は難しい。B に関しては, 二次イオン質量分析法 (Secondary ion mass spectrometry, SIMS) が高感度分析手法として知られているものの, 分析空間分解能が充分でない。TEM 分野においては, EDS の感度が充分でないため EELS (Electron energy loss spectroscopy) による研究に限られ¹⁴⁾, 最近では, Cs-

Corrected STEM-EELS によって粒界偏析の定量的議論がなされている¹⁵⁾。

B のように微量添加によって粒界構造に決定的に影響する元素に加え, 重金属元素の粒界偏析挙動も重要であり, Cr, Mn, Cu, Mo などに対しては EDS 分析が優位である。写真 5 は Mo を 0.6 at% 添加した極低炭素ベイナイト鋼中の旧 γ 粒界粒界近傍を EDS でマッピングした結果を示す。

一般に, 不純物の結晶粒界偏析の定量的な解析においては, その元素偏析幅が原子面オーダーであることから, 電子ビームの入射方向と結晶粒界がほぼ平行となる edge-on 条件での実施が必須である。写真 5 はこのような条件の下で実施した結果であり, 2.0 nm 未満の幅で最大 1.6 at% 程度まで Mo が濃化することを明らかにした。この偏析は, Fe の {110} 結晶面換算で 10 原子層以内に相当する幅で起こっている。過去にフェライト鋼の再結晶粒界における Mo 偏析が Solute drag 現象によるものであるとの報告がある¹⁶⁾。今回の結果は, γ 域での類似現象を示唆すると考えられ, 種々の元素添加が指向される高級鋼の組織形成を理解するうえで考慮すべき現象である。

なお, TEM あるいは STEM による粒界偏析の研究の進展は, Focused ion beam (以下 FIB) 装置によって, 特定の結晶粒界から分析用試料を採取できるようになったことが大きく貢献している。

3.2 Ni 合金中の粒界への元素偏析

ステンレス鋼などの高合金鋼の鋭敏化は, 結晶粒界における炭化物析出に伴う Cr 欠乏層の形成によって, 応力腐食割れの要因となることが広く知られている。本現象に対しては, 1990 年代頃よりエネルギー選別型 TEM 法, Energy filtering-TEM が適用され, 結晶粒界直近での Cr 欠乏層の定量的評価が行われている^{17,18)}。しかし, 高 Ni の 625 合金に

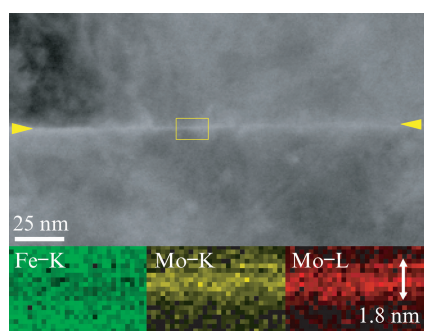


写真 5 0.6 at% 含有のベイナイト鋼の旧 γ 粒界の STEM-環状暗視野像 (上段) とその一部から取得した EDS マッピング像 (下段)

Photo 5 Scanning transmission electron microscopy (STEM)-annular dark field (ADF) image of a prior austenite grain boundary in 0.6 at% Mo bainitic steel and its energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) mapping that indicates Mo segregation

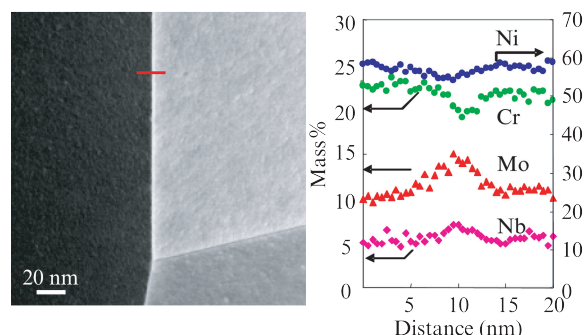


写真 6 Ni 基 625 合金中の結晶粒界の STEM-環状暗視野像およびその一部を横切って取得した EDS 線分析の定量結果

Photo 6 Scanning transmission electron microscopy (STEM)-annular dark field (ADF) image at grain boundaries in a 625 alloy and its energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) line analysis across a grain boundary indicated in the image

おいては、明確な結晶粒界析出が起きていないにもかかわらず、粒界の選択腐食（ヒューイ試験：沸騰 65%硝酸浸漬で評価）が認められることがある。そこで、Cs-corrected STEM を本合金の結晶粒界解析に適用した結果、写真 6 に示すように粒界腐食の起こりやすい材料において、Mo および Nb の粒界上での濃化と Cr の欠乏が認められた。その偏析および欠乏幅は半値幅 5 nm 程度であった。結晶粒界組成が母相と明らかに異なることから、腐食に対する感度が異なっていると考えられる。Mo は一般に不動態化を促進し耐食性を高めると考えられているが、今回の結果と電気化学的考察から、過剰な Mo 偏析により、結晶粒界が過不動態化領域になっていると解釈されている¹⁹⁾。

4. 鋼板最表層皮膜解析

4.1 ステンレス鋼板の不動態皮膜解析

ステンレス鋼板の優れた耐食性は、鋼板表面に形成される数ナノメートルの厚みの安定した不動態皮膜の形成によるものであることが知られている。過去には X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron spectroscopy, XPS) やオーグエ電子分光法 (Auger electron spectroscopy, AES) などの表面分析装置を用いた不導体皮膜解析が実施されており、皮膜の組成や界面構造について多くの知見がある²⁰⁾。しかし、AES の深さ方向分析では、Ar イオンスパッタリングに起因した界面での組成混合が常に懸念される。XPS は面内の空間分解能が低いので、情報が平均化され、実用鋼板では Si 基板などの平滑試料と同じような精度は得られない。

JFE スチールではこの極めて薄い皮膜に、Cs-corrected STEM を適用し、断面方向からの直接観察と元素分析に成功した。写真 7 に SUS304 上に形成した皮膜を含む $7 \times 15 \text{ nm}^2$ 領域の STEM 暗視野像と EDS 元素マッピング結果を示す。なお、試料は FIB によって作製した。左の STEM 像においては下地鋼板部よりも皮膜部分が暗く、平均原子

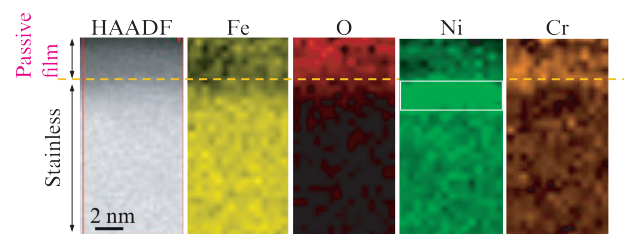


写真 7 SUS304 の不動態皮膜を含む最表層断面の STEM-環状暗視野像 (HAADF 像, 左) と同一視野の EDS マッピング像

Photo 7 Cross sectional scanning transmission electron microscopy (STEM)-annular dark field (ADF) image and its energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) elemental mapping of a passive film formed on type 304 stainless steel

番号の効果が現れている。右側の元素マッピング結果からは皮膜下層部における Cr 濃化に加え、下地鋼板表層 2 nm 程度における Ni の濃化も確認された。別途実施した線分析の定量結果からは、Cr の濃化は最大 20 mass% 以上に、Ni の濃化は母相の 2 倍以上の 18 mass% に達していた^{21, 22)}。下地鋼板表面における特定元素の濃化や極薄皮膜内部の組成変調の詳細については、従来の表面分析装置よりも高い深さ方向分解能でのデータが得られた。JFE スチールが開発した Ni, Mo フリー高耐食性フェライト系ステンレス鋼 JFE443 CT²³⁾ では、鋼板表層における Cu の濃化を検出し、Cu による誘錆抑制メカニズムを明らかにした²⁴⁾。このように、Cs-Corrected STEM によるサブナノメートル分解能での元素情報は、ステンレス鋼における不動態化挙動を理解するうえで重要である。本技術が鋼板の表面数ナノメートルで起こっている種々の表面反応を解き明かす上で有効であることがわかった。

5. おわりに

JFE スチールでは Cs-corrected STEM を将来の高性能鉄鋼材料創製に必須な設備と判断し、2006 年に導入した。本論文ではサブナノメートルの分解能での STEM 観察および EDS 分析を用い、炭化物、鋼板最表層および結晶粒界など、材質や表面特性に影響する鋼の微細組織解析事例を紹介した。実際にサブナノメートル以下の領域の構造や組成に関するデータを取得するためには、高度な試料調整方法が欠かせない。たとえば、フェライト系の鉄鋼材料は磁性を有しており、Cs-corrected STEM で用いる 0.2 nm ϕ 未満の高輝度電子プローブを得るためのビーム調整は容易でない。極表層解析や結晶粒界解析で用いた FIB 試料は試料体積が小さいため試料磁性は軽減された。しかし、今後さらに原子レベルの構造変化を議論していくためには、FIB 加工による試料のイオンビーム損傷の低減が必要である。

Cs-corrected STEM の高い電流密度は、元素分析における微量元素検出に優位である一方、分析対象試料が電子ビーム照射に耐えられない場合がある。分析中の電子ビームによる試料損傷を回避しながら高分解能測定を実施するためには、試料厚み、プローブ電流値、一点当りの滞留時間さらには分析点間隔を最適化することが重要である。

以上のような課題はあるものの、鉄鋼材料において、加速電圧 200~300 kV の電子顕微鏡により、原子分解能の観察とサブナノメートル空間分解能での元素分析が可能となったことは非常に意義深い。理論計算による結像シミュレーション技術や、EDS および EELS 分析技術の大幅な向上もあり、いよいよ本格的な応用研究の段階に入ったと考えている。JFE スチールは、将来の高性能鉄鋼材料開発を加速するため、これらの技術も積極的に活用し、Cs-corrected STEM の利用技術をさらに高度化する予定である。

参考文献

- 1) 原田嘉晏, 富田正弘. 顕微鏡. 2011, vol. 46, Suppl. 3, p. 3.
- 2) 山田克美ほか. JFE 技報. 2006, no. 13, p. 18-24.
- 3) Haider, M.; Rose, H. Nature. 1998, vol. 392, p. 768-769.
- 4) たとえば, 鉄鋼新聞. 日刊工業新聞, 2007-03-07 付け.
- 5) 瀬戸一洋ら. JFE 技報. 2007, no. 16, p. 28-33.
- 6) Funakawa, Y. et al. ISIJ Int. 2004, vol. 44, no. 11, p. 1945-1951.
- 7) 佐藤馨ほか. 顕微鏡. 2005, vol. 40, no. 3, p. 183-187.
- 8) Davenport, A. T. et al. Met. Sci. J. 1968, no. 2, p. 104.
- 9) Balliger, N. K.; Honeycombe, R. W. K., Metal. Science. 1980-04, vol. 14, issue 4, p. 121-133.
- 10) Yamada, K. et al. Proceedings of EMC2008. vol. 2, p. 511-512.
- 11) Baker, R. G.; Nutting, J. Iron Steel Inst. Special Report. 1959, no. 64, p. 1.
- 12) 松山豊和ほか. 日本金属学会誌. 1979, vol. 43, no. 7, p. 652-658.
- 13) D. L. New house, ed. Temper Embitterment of Alloy Steels. ASTM Special Technical Pub., 1972, p. 499.
- 14) Boothroyd, C. B. et al. Proceedings of the XIIIth International Congress for Electron Microscopy. 1990, p. 80-81.
- 15) Shigesato, G. et al. Metallurgical & Materials Transactions A. 2014, vol. 45A, p. 1876-1882.
- 16) 丸山直樹ほか. 新日鉄技報. 2004, no. 381, p. 31-34.
- 17) 山田克美ほか. 日本電子顕微鏡学会第 52 回講演大会予稿集. 1996, p. 104.
- 18) Kimoto, K. et al. Journal of Electron Microscopy. 1995, vol. 44, p. 86.
- 19) Tachibana, S. et al. Corrosion Science. 2015, vol. 99, p. 125-133.
- 20) Hashimoto, K. et al. Corros. Sci. 1979, vol. 19, p. 3-14.
- 21) 濱田悦男ほか. CAMP-ISIJ. 2009, vol. 22, p. 556.
- 22) Hamada, E. et al. Corrosion Science. 2010, vol. 52, p. 3851-3854.
- 23) 石井和秀ほか. JFE 技報. 2008, no. 20, p. 10-15.
- 24) 石井知洋ほか. 鉄と鋼. 2011, vol. 97, no. 8, p. 441-449.



山田克美



仲道治郎



佐藤馨