構造材料の 3 次元微細構造評価*

Comprehensive Analysis on Structural Materials

間宮広明** 原 徹** 佐々木泰祐*** 大久保忠勝**

Hiroaki MAMIYA, Toru HARA, Taisuke SASAKI and Tadakatsu OHKUBO

Key words multi-scale structural analysis, FIB-SEM, atom probe, small-angle scattering, structural materials

1. はじめに

われわれは日本刀の形をした物体を見つければ、まず、その形をみてぎょっとする。次に手に取った重さで、鉄原子でできた本物だ、と認識する。しかし、同じ鉄原子が集まって日本刀の形を造っていたとしても、簡単に折れる鈍^{なまく}らも名刀と呼ばれる業物^{わざもの}もあることはよく知られている。これは、個々の原子レベルと目に見えるマクロな形との間のスケールにおいて鉄原子の集合の仕方に違いがあり、それが刃物の性質を決めていることを示している。このようなスケール、すなわちアトミックスケールからミクロスケールにわたるサイズの微細な構造を観察することは簡単ではないため、古来、刀鍛冶はプロセスと性質の相関関係を経験から導き出し、名刀と呼ばれるにふさわしい優れた特性を引き出してきた。このような相関関係に基づく帰納的なアプローチは、微細構造の情報を分析し特性の根源的な起源を解明しその知見をもとに材料設計を行う演繹的なアプローチと並んで、現在でも最新の情報科学を活かしたマテリアルズインフォマティクスとなって引き継がれている¹⁾²⁾。このマテリアルズインフォマティクスでも、従来用いられてきたプロセスと最終的な特性の関係性に加えて、最先端の計測法が明らかとする微細構造の情報との相関関係を取り込むことで大きな成果が挙がりつつある。このように、アプローチによらず現在の材料科学発展の鍵は微細構造の情報にあると言ってもよい。

さて、アトミックスケールからミクロスケールの幅広いスケールでの微細構造の重要性を述べたが、これらの間には含まれる原子数で 10 桁以上の違いがあり、現れる構造・現象も立体的で多種多様である。また、先に挙げた日本刀の例でも実は鉄原子だけでなくわずかに含まれる炭素などの分布が重要な役割を果たしている。さらに、こうし

た構造・分布は、プロセス中や使用中に時々刻々と変化する、それが特性の優劣や劣化となって現れる。このように、材料の性質を左右する微細な構造の情報を明らかにするには、さまざまな元素のいくつかのスケールにわたる 3 次元分布・構造をその場で追っていくことが必要となる。しかしながら、現在でもそれらすべてを随時取得できる単独の方法は存在しない。このため、それぞれ特徴のある先端的な計測装置群を一体的に利用し、多面的な評価を相補的に行っていくような取り組みが強く求められてきた。そこで、われわれは、戦略的イノベーション創造プログラム (SIP) 革新的構造材料の先端計測拠点の取り組みの一環として、図 1 にあるような最先端計測機器を相補的に運用し、アトミックスケールからミクロスケールの 3 次元構造・組成と力学特性、そしてそれらの継時変化を包括的に評価できるような基盤の構築を行ってきた。この取り組みでは、SIP 革新的構造材料で開発した最先端の航空機用材料を網羅的に評価し、これまで見落とされてきたような情報を含めてフィードバックすることで開発の加速を支えてきたが、これらの航空機用材料はいまだ製品化の途上にあるものが多く、具体的な成果をここで述べることができない。このため、本稿では、この取り組みの基幹となつた

図 1 さまざまな最先端機器群を相補的に用いたマルチスケール 3 次元ナノ構造包括的評価基盤

*原稿受付 令和元年 12 月 20 日

**国立研究開発法人物質・材料研究機構 (茨城県つくば市千現 1-2-1)

***正 会 員 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (茨城県つくば市千現 1-2-1)

図2 直交配置型 FIB-SEM における観察事例⁴⁾

くつかの手法に的を絞って、構造材料の微細構造解析の現状を計測の側面から紹介したい。

2. 直交配置型 FIB-SEM を応用した 3 次元マルチスケール組織解析技術

材料の機械的特性と微細組織の関連を明確にすることは、材料のさらなる特性向上のための材料設計指針を得るための重要なプロセスとなっている。特に構造材料の場合は、マクロからミクロ・ナノスケールという広いスケール範囲にわたって階層的な複雑な組織因子が重畳しているため、マルチスケールで高精度に、かつ多方面から組織情報を得ることが必要となる。さらに、そもそも材料は3次元なので、3次元の組織観察を行うことが本質的に重要といえる。そこでわれわれは、高精度な3次元組織観察を目指して開発された「直交配置型 FIB-SEM」³⁾を活用して、光学顕微鏡レベルのスケールから透過型電子顕微鏡 (TEM) レベルの広いスケール範囲をカバーする観察手法を構築することを試みた。この装置は本来シリアルセクションング (表面研削と観察を繰り返すことによる3次元組織観察手法) による3次元観察を高精度に行う目的に特化するために集束イオンビーム加工装置 (FIB) と走査型電子顕微鏡 (SEM) を直角に配置したものである。そのため、単に TEM 試料を作製するだけでなく、周囲の3次元組織情報をもった TEM 観察が可能になる。すなわち、ミクロ・ナノスケールの対象物が全体の中で果たす役割を明確にした上で、局所領域の組織因子の評価が行えることが特徴となっている。

その手順の例を図2に示す。光学顕微鏡下で対象物を切り出したのち、それを SEM によって形態観察を行う (1)。さらに、FIB で薄くスライスしながら逐次 SEM 観察を行う (2)。この、シリアルセクションングのイメージのセットから内部の情報を得たり、結晶粒のサイズや方位 (EBSD による) の解析や EDS による組成分析を同時に行う。図2下段にセラミック繊維から得られた情報⁴⁾の例を示す。シリアルセクションング後の試料をそのまま薄膜化すれば、隣接領域の3次元組織情報をもった TEM 試料と

図3 同一箇所の TEM による観察事例：元素分布マップと高分解能像⁴⁾

なる。図2の上段 (3) がそのプロセスに当たる。TEM に試料を移動させなくても、本装置内にも走査透過電顕 (STEM) の検出器をもっているため、TEM 観察が可能である (4)。図中の枠で囲まれた (1) から (4) までの工程すべてを本装置内で完了させることができる。図3は、作製したセラミック繊維の試料を TEM に移動させてさらに高い空間分解能で観察・分析をした例⁴⁾である。このように、光学顕微鏡でのマクロレベルの観察から TEM 観察までを同一の試料片から採取し、3次元の組織情報も含めて組織の状態を解析することが可能になる。特に構造材料においては変形・破壊や腐食などのマクロな現象が実用上問題となり、それがミクロやナノの組織因子に起因することも多い。TEM は空間分解能は高いものの観察視野が狭いため、TEM だけではカバーできない低倍率広視野を3次元で把握しつつ興味が生じた領域をこのように高精度観察にズームインできるマルチスケール観察が重要となってくるのである。

3. TEM と 3DAP による同一視野解析

ひずみ時効は、塑性変形させた材料の強度がその後の時効処理によって上昇する現象で、自動車の外板材料として用いられる鉄鋼材料や 6000 系アルミニウム合金の強化に用いられているなど、実用上重要な現象である。ひずみ時効による強度上昇の要因として、塑性変形中に導入された可動転位の転位芯に溶質元素が偏析して不動化することや、溶質クラスターの形成などが挙げられる。しかし、TEM など転位芯への溶質元素の分布を直接観察することは極めて困難である。そのため、構造材料の特性と組織の関係をより詳細に理解する上でも、電子顕微鏡によって観察が難しい組織の直接観察手法の確立は非常に重要である。

われわれは、ひずみ時効処理により大きな強度上昇を示す Mg マグネシウム合金を世界に先駆けて開発した。図4および図5は、開発合金に2%の引張ひずみを導入した後、170℃で20分の時効処理を施した試料について、TEM と 3DAP による同一視野観察を行った結果である。ひずみ導入後時効処理を施した試料から得た明視野 TEM 像と制限視野回折像 (図4) からは、ピーク硬さで強化相として析出する Guinier Preston zone (G.P. ゾーン) の存在を示すひずみコントラストやストリークが観察されない。また、原子分解能 HAADF-STEM 像からも、溶質ク

図4 170℃で20分の時効処理を施した Mg-Ca-Al-Mn-Zn 合金の明視野 TEM 像、制限視野回折像および High-angle annular dark field STEM (HAADF-STEM) 像⁵⁾

図5 170℃で20分の時効処理を施した Mg-Ca-Al-Mn-Zn 合金より作製した (a) 3次元アトムプローブ試料の明視野 TEM 像、(b) 3次元アトムマップおよび (c) 明視野 TEM 像と3次元アトムマップを重ね合わせた図、(d) 母相の溶質クラスタの拡大図と、(e) (b) 中の矢印で示した領域を界面とした proximity diagram⁵⁾

ラストの形成などを観察することができないため、TEM 観察からはひずみ時効による強度上昇にともなう組織変化を観察することはできない。

しかし、ひずみ時効した試料の TEM と 3DAP による同一視野観察からは、溶質元素の転位芯への偏析や、溶質クラスタ形成の様子を明瞭に観察することができる(図5)。ひずみ時効処理を行った試料から 3DAP 解析用の針状試料を作製し、TEM で観察したところ、図5(a)中の a~d で示すように、転位を観察することができる。この試料を用いて 3DAP 解析を行ったところ、図5(b)に示す 3D アトムマップが得られた。線状に溶質原子が偏析している様子が見られ、TEM 観察からこれが転位芯への偏析であることが確認された。3D アトムマップにおいて、溶質クラスタを 0.5 at.%Ca の等濃度面(図5(b)中▼で示した部分)で、転位芯への溶質元素の偏析を 0.5 at.%Ca の等濃度面(図5(b)中矢印で示した部分)用いて強調して示し(図5(b))、これを明視野 TEM 像と重ね合わせると、溶質原子は転位芯に偏析しているだけでなく、母相中でクラスタを形成していることが分かる(図5(c))。さらに詳細に 3DAP データを解析すると、母相のアトムマップの拡大図(図5(d))で、Al, Zn, Ca が濃化した

溶質クラスタが数密度にして $2.2 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ 程度形成されていることが確認された。また、図5(b)中の等濃度面近傍の濃度変化を示す proximity diagram(図5(e))は、転位芯に 4 at.% 程度の Al, Ca, 1.75 at.% 程度の Zn が濃化していることを示す。

以上の観察結果は、世界初の焼付硬化型マグネシウム合金のひずみ時効のメカニズムとして、溶質元素の転位芯への偏析が決定的な役割を果たすことを 3DAP と TEM による同一視野解析により明らかにしたものである。

4. X線/中性子の小角散乱を利用した微細構造その場観察

構造材料の強度や耐久性は内部の析出物などの大きさや数密度、組成等に強く依存する。前章まで述べたように、こうした析出物は電子顕微鏡やアトムプローブなどの実空間イメージング装置で手に取るように評価できるが、そうした観察では高分解能であるほど視野が限られるため、微小な析出物の数密度などの情報を得るには相当な準備と丁寧な解析が必要となる。また、こうした測定は、試料を薄片や針状にして行わざるを得ないため、製造プロセス中や使用中の変化を追うことが難しい。

一方、物質を波が透過する際に物質内に波長と同程度のサイズの析出物等の散乱体が存在すれば、その散乱体の大きさや数、配置等に応じて特徴的な干渉縞が生じる。したがって、このような波の干渉効果を用いれば、顕微鏡のように直接見ることなく微細構造を解析できることになる。こうした手法の特徴は、薄片化や針状化といった加工なしに波を透過させるだけで内部の微細構造の情報が得られる点であるため、物質に対して大きな透過力をもつ X 線や中性子といった放射線(量子ビーム)が用いられる。実際、例えばモリブデンの特性 X 線は 1 mm のアルミを、熱中性子は 1 cm の鉄を十分透過する。ただし、より厚い部材を透過させようとして放射線のエネルギーを上げると波長が短くなり、干渉縞が出現する角度が小さくなる。このため、小さな角度に散乱される X 線や中性子の検出に特化して、物質内部の微細構造を解析する方法として X 線/中性子小角散乱法が開発されてきた。

X 線/中性子小角散乱法では試料を透過して現れる干渉縞を背面で計測するという単純な分析法であるので、試料回りを工夫すれば製造プロセス中や使用中の変化を模擬した条件下で試料を破壊せずにその深部のナノ構造その場評価が可能となる。今回の、SIP 革新的構造材料開発プロジェクトでは、エンジン用耐熱合金の開発を重要な課題としていたので、モリブデンターゲットから取り出した高輝度の特性 X 線(17.5 keV)を、図6に示す新たに設計/製作した急速昇温高温環境ステージ(1400℃; 1分以内)や応力印加ステージ(2 GPa)中に置かれた試料に照射し、小角領域の散乱線を 2 次元検出器で計測するシステムを構築した。そして、この手法を各種耐熱合金等の開発材に適用し、高温環境下あるいは応力場中に置かれた試料内部の微

図6 小角X線散乱装置に組み込んだ急速昇温高温環境ステージ（左）と応力印加ステージ（右）

図7 オーステナイト系酸化物分散強化型耐熱合金のX線/中性子小角散乱強度の散乱ベクトル q 依存性⁶⁾。挿入図はEDSで観察されたマンガ氧化物ナノ粒子（図はマンガンの特性X線の強度マップ）

細構造のオペランド評価を行った。また、必要に応じて、茨城県東海村にある大強度陽子加速器施設 J-PARC 等の国内外の中性子小角散乱施設等を利用して相補的な解析を行った。

一例として、オーステナイト系酸化物分散強化型耐熱合金の解析結果を簡単に紹介する（図7）。この合金では、挿入図に示すような透過電子顕微鏡のエネルギー分散型X線分光（EDS）マッピングにより、数十 nm 程度のマンガ氧化物の析出物が散見されていたが、その数密度等は不明であった。そこで、X線および中性子の小角散乱を測定したところ、ちょうどそのサイズに対応する散乱角度（散乱ベクトル q で 0.1 nm^{-1} よりやや小さい領域）に何らかの散乱体を示す特徴的なこぶが現れた（図7）。X線と中性子の散乱断面の比は物質固有のものであり、ここで見出した15倍の違いはマンガ氧化物に相当し、詳細な解析を行うと平均粒径 51 nm のマンガ氧化物析出物が $2.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ほど含まれていることが分かり、耐熱合金開発へうまくフィードバックすることができた。このように、物質透過力の大きな放射線の波としての性質を活かし

た非破壊分析法であるX線/中性子小角散乱法を、微細構造解析の包括的な評価体系に組み込むことで、実空間イメージングが不得意な析出物やボイドの数密度やオペランド計測を補うことが可能となったのである。

5. ま と め

本稿では、われわれがSIP革新的構造材料先端計測拠点の取り組みの一環として行ってきた最先端計測機器を相補的に運用したアトミックスケールからミクロスケールの3次元構造・組成と力学特性を包括的に評価できるような基盤構築と構造材料開発への適用について、計測法としての視点からいくつかの例を紹介した。このような手法で包括的に得られた知見を統合して分析できれば、特性の根源的な起源を解明しその知見をもとに材料設計を行う演繹的なアプローチは大幅に加速される。一方、情報科学を利用したいくつかの先駆的材料開発の成功は、こうした多面的知見が、たとえ断片的であっても、相関関係に基づく新材料探索の鍵となることを示している。この側面では、局所的情報が欠けるものの、試料を加工する工程が少なく簡単で、容易に大量の結果が得られる小角散乱法への期待は大きい。また、これまで職人の技といった趣をもっていた電子顕微鏡やアトムプローブなどの試料準備にもAIを用いた模倣による自動化・高速化の波が訪れようとしており、精緻な微細構造情報が容易に手に入る時代も近い。このような展望を踏まえれば、ここで紹介したような手法群で得られた3次元の多面的な微細構造情報がビッグデータとしてマテリアルズインフォマティクスの組上に本格的に載り、新規材料が次々と見いだされる日も遠くないに違いない。

本稿では誌面の関係上紹介できなかった単繊維引張試験や操作プローブ力学試験等の力学特性のマルチスケール解析とも組み合わせた先端計測拠点の取り組みは、航空機用材料開発に極めて高い有効性を示した。SIP革新的構造材料開発のプロジェクト自体は終了したが、ここで開発・整備した材料の包括的計測基盤そのものは、現在でも形を変え継続的に運用し発展を遂げている。読者の中で、こうした取り組みに興味がある方は、ぜひ、われわれのチームまでご連絡いただきたい。

謝 辞

本研究は、戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）革新的構造材料によって実施された。また、本研究の遂行にこのプログラムの参画者・関係者各位に多大な貢献をしていただいた。ここに記して感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) DAM Hieu Chi, 寺倉清之：解析から予測へ、予測から設計へ：—マテリアルズ・インフォマティクス—, 表面科学, **36** (2015) 507-514.
- 2) 知京豊裕：マテリアルズインフォマティクスの現状と課題—海外の動向と日本の挑戦—, 情報知識学会誌, **27** (2017) 297-

304.

- 3) 原徹：FIB-SEM シリアルセクションングによる材料組織の三次元観察，顕微鏡，**49** (2014) 53-58.
- 4) 原徹：直交配置型 FIB-SEM を応用したマルチスケール組織解析技術の検討と応用 SIP 革新的構造材料先端計測拠点年報，2017 (2018) 26.
- 5) M.-Z. Bian, T.T. Sasaki, T. Nakata, Y. Yoshida, N. Kawabe, S. Kamado and K. Hono : Bake-hardenable Mg-Al-Zn-Mn-Ca sheet alloy processed by twin-roll casting, Acta Mater., **158** (2018) 278-288.
- 6) A. Mori, H. Mamiya, M. Ohnuma, J. Ilavsky, K. Ohishi, Jarosław Woźniak, A. Olszyna, N. Watanabe, J. Suzuki, H. Kitazawa and M. Lewandowska : Manufacturing and characterization of Ni-free N-containing ODS austenitic alloy, Journal of Nuclear Materials, **501** (2018) 72-81.

間宮広明

1994 年筑波大学大学院物理学研究科博士課程中退，博士（工学），同年金属材料技術研究所，現在，国立研究開発法人物質・材料研究機構，先端材料解析研究に従事。

原 徹

1990 年筑波大学大学院修士課程理工学研究科修了，博士（工学），古河電気工業(株)，帝京大学理工学部を経て 1998 年金属材料技術研究所に入所，現在，国立研究開発法人物質・材料研究機構，主に電子顕微鏡を用いた構造材料の組織解析に従事。

佐々木泰祐

2008 年筑波大学大学院数理物質科学研究科物質・材料工学専攻修了，博士（工学），国立研究開発法人物質・材料研究機構，The University of Alabama にてポスドクとして組織解析研究に従事した後，2011 年より現職，専門は金属材料の SEM，TEM，3DAP を用いた微細組織解析。

大久保忠勝

1989 年長岡技術科学大学大学院工学研究科修了，2001 年博士（工学）（大阪大学），2002 年から国立研究開発法人物質・材料研究機構でナノ組織解析，磁性材料研究開発に従事。