

走査型電子顕微鏡による金属の転位観察技術の開発



技術解説

杉山 昌章*

Development of scanning electron microscopy for observation of dislocations in metals

Key Words : Scanning electron microscopy, dislocation, channeling contrast, metal

1. はじめに

金属材料はその多くが加工、成形されて製品となるが、そこで要求される機械的な基礎特性は、強度、延性、韌性であり、強度に対して、他の二つは相反する特性となる。近年のCO₂削減を目的とした車両の燃費向上、さらにはハイブリッド車や電気自動車等の開発において、自動車用鋼板にはさらなる高強度化による軽量化が求められているが、強度を上げると延性が低下するので、従来と同じ部材に適用するためには、延性の低下を抑制するための解決策が必要である。また造船や工作機械、鋼管や高層建築物等に使われる厚板分野でも高強度化に対する社会的ニーズは強い。しかしここでも単純な高強度化は、破壊に繋がる韌性を劣化させるので、簡単ではない。この材料高強度化の難しさは鋼材だけでなく、アルミニウムやマグネシウムにおいても同様である。

鉄鋼材料の高強度化では、熱処理や冷却速度の制御によりその内部組織が様々に変化することに着目し、この10年間でその材料強度を2倍以上に向上させてきたが、さらなる高強度化が求められている。そのため鉄鋼材料の内部組織制御は、現在、原子レベルまでに達している。これは、ナノテクノロジーの進歩と共に大きく発展した評価技術に依存する所が大きく、特に磁界レンズの収差補正を無くすことに成功し、分解能が0.1 nm以下まで高められた透過

型電子顕微鏡の登場や、飛来イオンの質量分析型二次元位置検出器の開発等による3次元のアトムプローブ技術の進展により、新しい実験事実が見出されているのである。他方、成形、加工して製品を得る構造材料設計分野では、各材料の応力—歪曲線に基づき有限要素法等によりその形状設計を行なっているが、計算科学技術の進歩により複雑なメッシュを用いた有限要素法の解析等も可能になり、連続体力学をベースとして、応力集中や破壊モデルの構築が飛躍的に進展している。

図1に、これらの技術の流れを模式的に示した。ここまで技術の進展が進むと、原子レベルからナノ、メゾ、マクロと一貫通貫で材料設計を行なえないだろうかと考えるのは自然な流れであり、マルチスケールシミュレーションでの取り組みが進んでいる。ただ材料組織学的にこの流れを考えると、離散的な結晶粒や結晶方位の取扱いと、連続体力学ベースでの加工、成形技術との間に、まだ大きな技術的GAPが存在することが判る。例えば、材料加工特性を予測するための有限要素法でメッシュを設定する時に、多結晶である金属の結晶粒界は必ずしも十分に考慮されない。それよりも応力集中が起こりそうな部材の局所的な形状に考慮が払われる。その結果、変形時には結晶方位の異なる結晶粒単位での変形が進行するが、この結晶方位変化の様子は、汎用の有限要素法解析では考慮されていない場合が多い。ようやく最近になって、そのような結晶粒単位の結晶方位変化を考慮した結晶塑性有限要素法というのが研究され始めた段階である。実験面でも、変形や加工に寄与する転位がどのように材料中で振舞うのか、透過型電子顕微鏡を用いて微視的な解析はできるが、降伏や加工硬化、また局部変形や破壊において結晶方位の異なる多結晶材料の中で、どのように実際に転位が振舞うのか、必ずしも統一的な解析



* Masaaki SUGIYAMA

1958年2月生
大阪大学大学院基礎工学研究科物理系物
性学分野博士課程卒業 (1985年)
現在、大阪大学大学院 工学研究科 新
日鐵住金マルテンスサイト基礎科学共同研究講座
特任教授 工学博士 材料物性学
TEL : 06-6879-7466
FAX : 06-6879-4446
E-mail : sugiyama@mat.eng.osaka-u.ac.jp

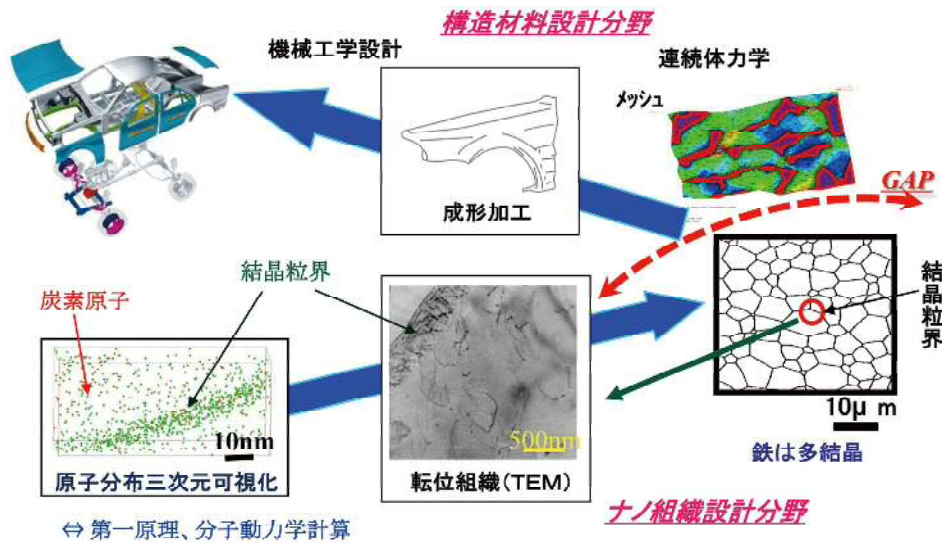


図1 マクロからナノまで一貫通に解析が進む材料組織制御研究の模式図

は出来ていない。特に、汎用の鉄鋼材料である BCC 金属においては、その転位挙動に対する研究はまだまだ判っていないところが多い。金属材料の強度の本質は転位の動きを制御することに繋がるものであり、この結晶粒や結晶方位を考慮したメソスコピックな領域での転位挙動と機械的特性に関する直接的な実験データが得られれば、この図1に示したような GAP は少しでも解消できる可能性がある。

そこで本稿では、近年の走査型電子顕微鏡 (SEM) 技術の進化により可能になりつつある SEM による金属中の転位を観察する電子チャネリングコントラスト像 (Electron Channelling Contrast Imaging ; ECCI) 技術について、その開発状況を紹介する。TEM 並みに SEM で転位を観察できるようになれば、薄膜を必要としないバルク材料で実験ができるので、SEM 内での引張り試験や各種機械試験の検討も含め、マクロな機械的特性にตอบสนองした転位の挙動を微視的に解析することが可能になると期待される。

2. SEM による転位の観察技術

一般に SEM は、二次電子を用いてバルク試料表面の凹凸を観察する電子顕微鏡として広く知られている。また反射電子は原子番号に依存するため、存在元素が既知な場合には、反射電子像で簡単な元素マッピング像が得られていた。これらの従来技術に対して、転位を観察するためには従来とは全く異なる方法で反射電子を活用する。試料表面から高角度に散乱した反射電子を検出するために、反射電子検

出器は対物ポールピースレンズの直下に置かれる。その模式図を図2に示す。SEM では一般に対物レンズ直下から観察試料表面までの距離を作動距離 (Work Distance : WD) と呼び、この距離を調整して焦点や倍率を合わせ込む。通常の二次電子を用いた表面凹凸観察での WD は 10 ~ 15mm であるが、この ECCI 法を適用する時は、3 ~ 7 mm 程度の短 WD での観察となる。

反射電子検出器のタイプは、最近開発された半導体検出器の高性能型のものが優れ、また電子線は、高輝度で平行度の高い電界放出型の電子銃を備えた電子線源が必要である。このような目的で特に優れている SEM は、Gemini コラムを持つ Zeiss 製の FE-SEM であるが、我々はさらに大電流化に特徴の

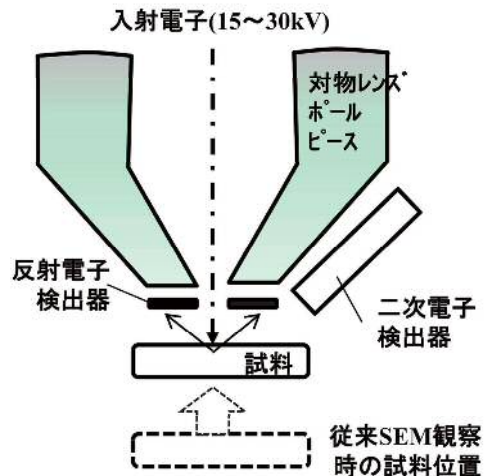


図2 ECCI法における反射電子検出器と試料の相対的な位置を示す模式図

ある日本電子製のFE-SEMに着目し、日本電子(株)による電場磁場重畳型の対物レンズの開発を経て、TEM並みの転位像をFE-SEMで得ることに成功している[1]。現在このFE-SEMは、JSM-7800Fシリーズとして商品化されている。

図3は汎用ステンレス鋼を小型引張り試験片形状に放電加工機で加工し、SEM内で引張りながらECCI法にて、その組織変化を観察した結果の一例である。WD=3mmの短距離で反射電子像を観察し、すべり線が現れると共に、結晶粒界に転位がパイルアップしていく様子をSEMで観察することができた。粒界近傍で白く見える線が転位であり、すべり線に沿って、粒界に転位が堆積していく様子を捉えている。変形が進むと試料方位回転が起こり転位像の観察が困難になるが、このような手法で降伏点近傍での転位挙動の解析が期待される。なおFCC結晶では容易にこのようなパイルアップ現象が観察できるが、BCC結晶の場合は、必ずしも観察は簡単ではない。

3. 転位コントラストの原理

ECCI法の結像原理については、古くは1990年代のHirshらのグループのSiを対象とした研究[2,3]に遡るが、その後、金属材料での疲労時やクラック先端部での転位が、直接的に観察されるようになった[4]。また日本では、金子ら[5]が疲労変形時の固執すべり帯の研究をはじめ、SEMによる転位観察を精力的に行なっている。従来のECCIの観察手法には、図2で示した後方散乱を利用する方法と、後方電子散乱回折(EBSD)法と同じ幾何学的条件

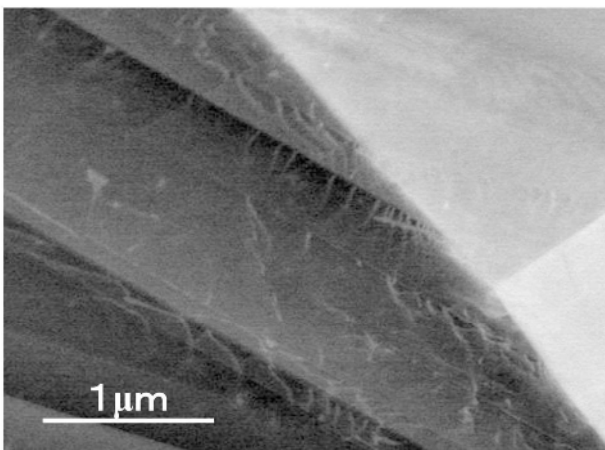


図3 引張り変形初期に生じた結晶粒界での転位堆積を示す反射電子像(ECCI法)

で試料を70°に傾斜する前方散乱法の二つがある[6]。後者では、SiC等を用いて表面に顔を出した転位の一原子ステップに対応した像の観察がPicardら[7]により報告されている。

最近、これまでの理論をレビューし、前方散乱法よりも後方散乱法の方が優れること、またマクロな結晶方位変化がEBSD法で計測された上で、0.5°程度の微細な方位変化観察はむしろECCI法の優れた点であること、さらにはその結像原理について、TEMと同様なブラッグ回折に基づくコントラスト理論で実験をよく説明できることが、Zaeffererら[8]により詳細に報告された。特に鉄鋼材料を例にとり、転位や積層欠陥、また双晶等の欠陥に対するECCI法による定量的な解析結果とその理論の妥当性を結びつけた意義は大きい。我々もそのECCI法の解釈はZaeffererの取扱いに基づいている。詳細は割愛するが、実用的に活用する上での重大なポイントを以下に簡単にまとめる。

結晶中を通過する電子は、ブラッグ散乱、フォノン散乱、原子核とのコアロス散乱等を引き起こすが、ECCI法はこの弾性散乱のブラッグ散乱による回折現象と考えることができる。優れた像を得るためには、二波励起条件となるように入射電子線に対して結晶方位を正確に合わせる必要がある。二波励起条件下では、結晶中を伝播する電子(ブロッホ波)は、原子位置とその中間位置に強度を持つ二種類の波の合成で記述される。この考え方はTEM法と同じであるが、SEMではReimerの教科書[9]に式の展開があり、これをZaeffererがさらに発展させた[8]。

ブロッホ波の動力学的効果を考慮した反射電子強度の計算結果を図4に引用する。横軸は、TEMコントラスト解析で使われるブラッグ角からの偏差を示す w であり、 $w = s \xi_g$ である。 s はまさにブラッグ角からのずれ量であり、 ξ_g は散乱ベクトルに依存した結晶固有の消衰距離である。 $w < 0$ の領域は原子位置の散乱が優先され反射電子強度は強く、菊池バンド部分に対応する。ブラッグ角から僅かにずれた w_c の所でチャネリング現象が起こり、反射電子強度最小の部分が存在する。この条件で転位等の格子欠陥が観察される。例えば、転位が材料中に存在すると、その転位線の上下では原子ずれを起こしていて、チャネリング現象を起こさずにむしろ反射電子強度が増大する。すなわち結晶粒は黒く低いコ

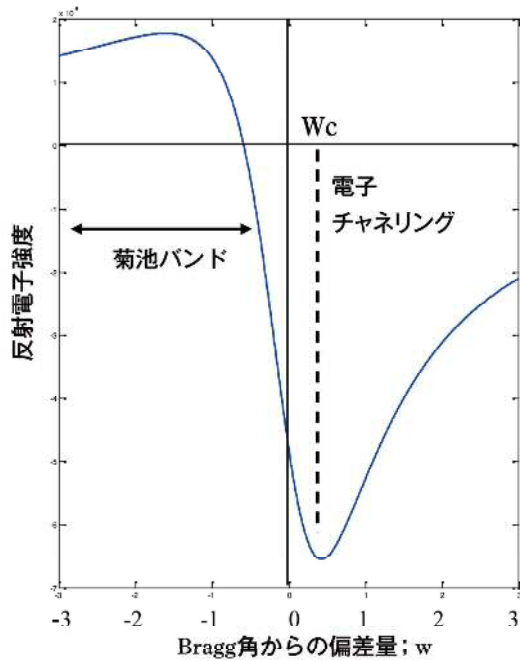


図4 電子チャネリング現象を示す反射電子強度の変化 [8]

ントラストとなる中で、転位線の所が白いコントラストで観察できるようになる。図3の白い転位線はこの原理に基づいて理解できる。ところで、この結晶方位のずれは角度に換算しては0.5～1°程度であり、SEMの試料ステージの傾斜装置に高い精度が要求される。また観察している結晶方位を予め求める方法としてEBSD法が使われるが、EBSD法の相対的な結晶方位精度が0.5°程度であるので、十分なECCI法を汎用的に活用するには、装置面や観察条件に対する十分な注意が必要である。

4. ECCI法による変形時の転位の観察

実際に低炭素鋼を変形試験した際に形成される転位セル構造を、TEM観察による明視野像を図5(a)に、SEMによる反射電子像を図5(b)に示す。資料は異なるが入射電子線方向はどちらも<100>に近く、直交する転位セルが観察される。図5(b)のECCI法では、転位セルコントラストが白く見えるのが特徴であるが、TEMと同様にSEMにて転位セル壁の形態が観察できる。

SEMの優位性はそのバルク試料における観察領域の広さであり、予めEBSD法により結晶方位マップを計測しておけば、結晶方位変化に対応したセル構造の違いを解析することができる。但し、各結晶粒に対して適切な励起条件を満足させながら試料

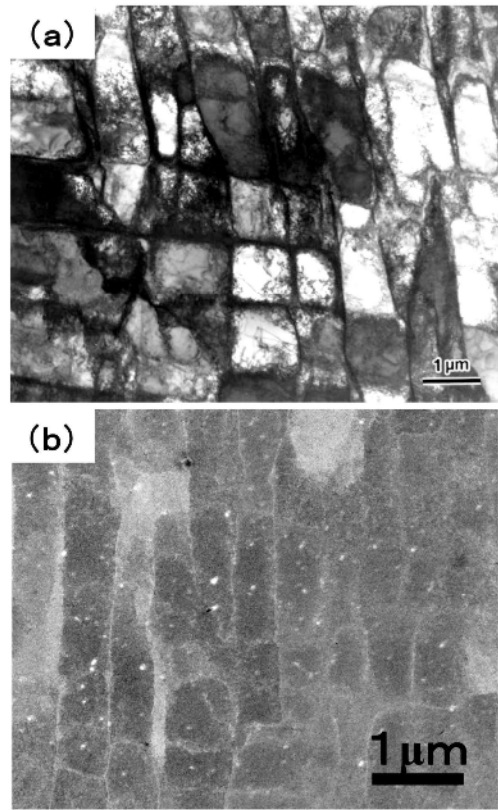


図5 低炭素鋼の転位セル組織のTEM観察例(a)とSEM観察例(b)

傾斜する必要がある。なおECCI法による転位セル組織の観察が進むにつれ、それは試料表層部での転位セル界面の非常に乱れた構造に依存するものであり、必ずしも二波励起条件を求める必要が無いということが判っている [8]。

図6は、転位セル間に存在する単一の転位観察を試みた例である。観察粒への電子線入射方向は<111>に近く、5万倍で撮影されたこの像は、TEMで観察する明視野像と比較しても遜色がない。BCCの低炭素鋼では変形時に導入される転位の多くはらせん転位 ($\vec{b} // \langle 111 \rangle$) であることが判っている。図中に三方向の<111>を示したが、主に二方向に伸びた転位線が白く観察される。らせん転位であるので転位線とバーバースペクトルの方向は一致している。図中で矢印を点線で書いた方向のらせん転位が見えないのは、 $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ の条件を満足していてコントラストに寄与していないと考えられる。他方、丸印を入れた二箇所例では、黒白の斑点だけが観察される。これらは試料観察面の法線ベクトルが<111>であり、試料面に

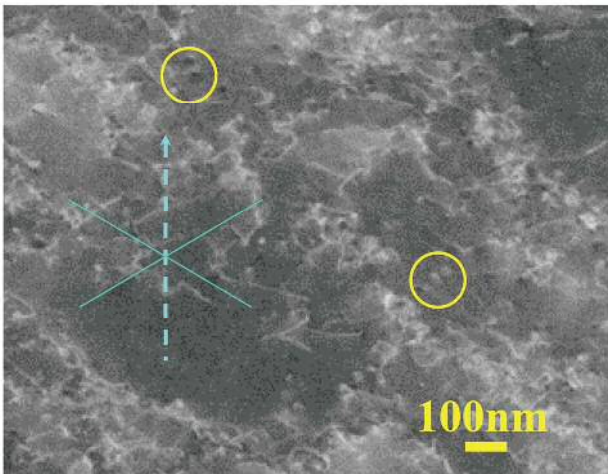


図6 低炭素鋼セル内の単一転位の ECCI 観察

鉛直に走ったらせん転位であると考えられる。このような解析は、正確な入射電子線方位に基づく ECCI 法が生み出す新しい解析手法であり [8], $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ の消滅条件も考慮することにより、直接的な転位密度の計測方法としても注目されている [10]。

なお ECCI 法で観察されている深さ方向の情報は試料により異なるが、積層欠陥の動力学的効果による縞模様の観察から、試料の消衰距離 ξ_g の 5~6 倍程度と見積もられている [8]。鉄鋼材料を始めとして、条件にもよるが 100nm 程度までの深さを観察していると考えられている。これは TEM と同程度の深さ情報であり、SEM によりバルク試料を観察しているとはいえ、その情報は表層の浅い部分の情報であることを注意しないとイケない。即ち EBSD 法と同様に、観察前の試料の表面状態に対する十分な理解が必要である。

5. SEM 内での変形挙動その場観察

図7に低炭素鋼を SEM 内で小型引張り試験片を作製して、数%の応力状態での組織変化を ECCI 観察した時の一例を示す。図7(a)は変形前の状態であり、変形後の (b) と比較すると、左上の結晶粒 A が大きく変形して粒の形を変えていることが判る。また結晶粒 B では、形状は変化していないが、 B_1, B_2 と記載したようにその粒全体を大きく二つに分けるように異なる方向に変形していることが、そのコントラスト変化から判る。この引張り試験その場観察は低倍率で行なっており、結晶粒径は 0.1mm と大きいがい視野を観察できていることが判る。さらにそれぞれにおいて、結晶粒方位に依存して変形挙動が不均一に進んでいることが判る。

このようなマクロな変形時の不均一な結晶変形挙動を調べながら、さらに二波励起条件を考慮して各結晶粒内での転位分布やその挙動を解析することにより、メゾスコピック領域での変形に対する定量的な知見が得られることが期待される。それらの結果と結晶塑性力学計算を組み合わせれば、これまで課題であった、構造材料設計分野とナノ組織設計分野の橋渡しをすることが可能と考えられる。

6. まとめ

バルク試料で転位等の格子欠陥が、SEM により TEM 並みに観察できるようになってきた最近の ECCI 法について、最新のコントラストに関する研究理解を含め紹介し、幾つかの鉄鋼材料への応用例を踏まえて、その技術的意義を概説した。

金属材料に対する高強度化のニーズが増大し、社

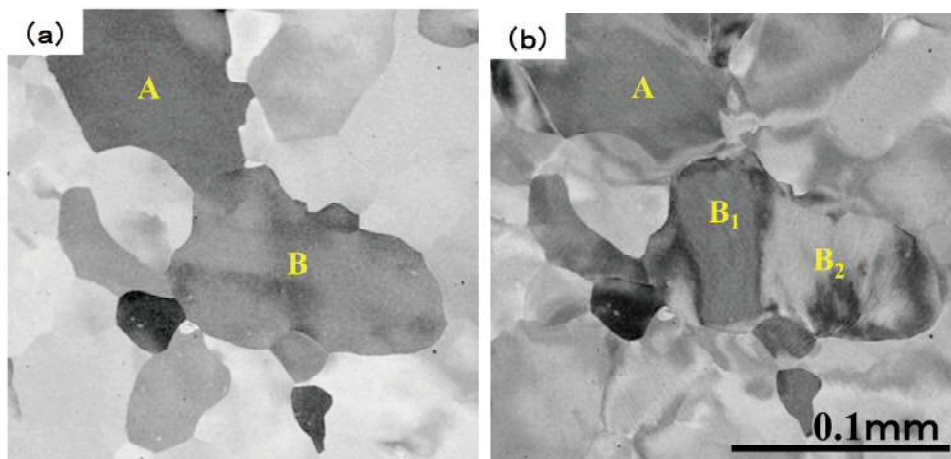


図7 低炭素鋼を SEM 内でその場変形した時の各結晶粒の方位・歪み変化の ECCI 観察

会で多く使われる鉄鋼材料分野においては、従来の単純なフェライト組織だけではなく、マルテンサイトやベイナイト、またその他の複雑な高強度な変態組織を利用した高度材料組織設計が求められる時代となっている。計算科学技術の進歩も含め、まさに不均一なメゾスコピックな領域での強度特性に関する理解が強く望まれている。まだ研究要素の多いECCI法であるが、今後さらに技術開発が進み、強度の本質を司る転位やその他の格子欠陥に対する材料学的な新しい実験手法、また解析技術として発展することにより、これが我が国の材料研究が大きく進展する重要な技術の一つとなっていくことを期待する。

謝辞

本研究は、大阪大学大学院に設置された新日鐵住金マルテンサイト基礎科学共同研究講座を通して、新日鐵住金（株）による研究支援を受けています。

SEMに関わる技術開発においては、日本電子（株）の数森啓悦氏、特に観察では柴田昌照氏、朝比奈俊輔氏の協力に感謝いたします。また本研究を進める上で、ドイツのS. Zaefferer教授からは貴重なアドバイスを多数頂き、深く感謝いたします。

参考文献

- [1] M. Sugiyama and M. Sibata : JEOL News, 46,11-16, (2011).
- [2] A. J. Wilkinson, G. R. Anstis, J. T. Czernuszka, N. J. Long, and P. B. Hirsh: Phil. Mag. A, 68, 59-80, (1993).
- [3] A. J. Wilkinson and P. B. Hirsh: Phil. Mag. A, 72, 81-103, (1995).
- [4] M. A. Crimp: Microscopy Research and Tech., 69, 374-381, (2006).
- [5] 兼子佳久, 橋本敏 : 日本金属学会誌, 66, 1297-1303, (2002).
- [6] Y. N. Picard and M. E. Twigg: J. Appl. Phys., 104, 124906 1-6, (2008).
- [7] 杉山昌章, 重里元一 : 顕微鏡, 48, 216-220, (2013).
- [8] S. Zaefferer and N. Elhami: Acta Materialia, 75, 20-50 (2014).
- [9] L. Reimer: *Scanning electron microscopy physics of image formation and microanalysis*, 2nd ed. New York Springer, (1998).
- [10] I. Gutierrez-Urrutia and D. Raabe: Scripta Mater. 66, 343-346, (2012).

