

種々の電子線イメージング技法によるCu-Al-Mn合金 ベイナイト変態の多次元解析

本村, 俊一

<https://doi.org/10.15017/1654920>

出版情報：九州大学, 2015, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

種々の電子線イメージング技法による
Cu-Al-Mn 合金ベイナイト変態の
多次元解析

総合理工学府 量子プロセス理工学専攻

機能物性評価学

大橋・高田・坂口・原研究室

本村 俊一

目次

第 1 章 序論

1-1	貴金属合金におけるベイナイト変態に関する先行研究	1
1-2	提案されているベイナイト変態機構	4
1-3	Cu-Al-Mn 合金の特徴	5
1-4	種々の電子線イメージング技法による多次元解析	5
1-5	本論文の目的と構成	7
	参考文献	8

第 2 章 ベイナイト変態挙動の SEM 内その場観察

2-1	緒言	11
2-2	実験方法	12
2-3	結果と考察	15
2-3-1	ベイナイト変態の観察条件の検討	15
2-3-2	その場加熱実験によるベイナイト変態挙動の観察	18
2-3-3	ベイナイト相の成長速度	25
2-3-4	その場冷却実験によるマルテンサイト変態挙動の観察	27
2-3-5	ベイナイト変態とマルテンサイト変態の比較	28
2-4	小括	30
	参考文献	31

第 3 章 SEM-EBSD 法によるベイナイト相周囲の弾性歪み解析

3-1	緒言	32
3-2	実験方法	38
3-3	結果と考察	41

3-3-1	SEM像を用いた歪み分布の観察	41
3-3-2	HR-EBSD法による弾性歪み解析	44
3-3-3	時効時間経過による歪み分布の変化	50
3-4	小括	52
	参考文献	52

第4章 FIB-SEM シリアルセクション法によるベイナイト相の 3次元形態観察

4-1	緒言	54
4-2	実験方法	57
4-3	結果と考察	57
4-3-1	連続SEM像取得条件の選定	57
4-3-2	時効時間を変化させた試料の組織変化	60
4-3-3	ベイナイト相の3次元形態	62
4-3-4	時効温度の違いによる組織変化	67
4-3-5	ベイナイト相の晶癖面の決定	68
4-3-6	ベイナイト相周囲の結晶方位解析	69
4-4	小括	74
	参考文献	74

第5章 STEM-EDSによる拡散挙動の調査

5-1	緒言	76
5-2	実験方法	79
5-3	結果と考察	82
5-3-1	ベイナイト変態初期段階での組成変化	82

5-3-2	時効時間を変化させた場合の組成変化	88
5-3-3	時効温度を変化させた場合の組成変化	95
5-4	小括	101
	参考文献	101
第6章	ベイナイト変態機構の考察および総括	
6-1	ベイナイト変態の変態機構	103
6-2	多次元解析による組織解析の今後の展望	105
6-3	総括	106
	謝辞	110

第 1 章 序論

1 — 1 貴金属合金におけるベイナイト変態に関する先行研究

ベイナイト変態は無拡散型変態と拡散型変態の双方の性質を持つ相変態として広く知られている[1-7]。元来、ベイナイトは 1950 年代に鉄炭素系合金における一つの相の名前に用いられたもので、その研究も鉄合金についてなされていた[8]。その後、Cu や Au などの貴金属合金でも同様の変態が起こることが確認されて以来[9, 10]長年、変態機構解明に向けた研究が続けられている。

まず、無拡散型変態と拡散型変態、それぞれの特徴について述べる。無拡散型変態は、多数の原子の連携的な移動によって、すなわち剪断変形によって結晶構造が変化し、その変態過程には拡散を伴わない。また、この変態は、原子の拡散が起きにくい比較的低温で生じる変態である。逆に、拡散型変態は個々の原子のランダムな移動によって結晶構造が変化する相変態である。したがって、無拡散型変態と拡散型変態は互いに相反する変態であると言える。

ベイナイト変態は、新相の形態や結晶学的な性質は無拡散型変態であるマルテンサイト変態の特徴を示す。その一方で、溶質原子濃度の変化を伴うため、拡散型変態の特徴も示す。したがって、冒頭で述べたように、ベイナイト変態は無拡散型変態と拡散型変態の双方の性質を持つ変態として位置づけられている。しかし、その変態機構は明らかになっていない。

以下に、ベイナイト変態の特徴を述べる。

- (1) Fig. 1-1 に示すように、試料に表面起伏が生じる。一般的にベイナイト晶一つ一つは小さいため、マルテンサイトに比べて表面起伏も小さくなる。
- (2) ベイナイト相と母相の間には、一定の方位関係が存在し、その方位関係は同合金におけるマルテンサイト変態の場合とほぼ等しい。

- (3) ベイナイト相は母相の特定の面に沿って生成する。すなわち、晶癖面を持つ。
 - (4) ベイナイト相の結晶構造は、同合金のマルテンサイト相の結晶構造と同じで、その内部には高密度の積層欠陥が存在する。
 - (5) 変態に伴って、ベイナイト相と母相との間に濃度変化が生じる。
 - (6) ベイナイト変態の変態速度はマルテンサイト変態の場合に比べて遅い。
- (1)~(4)の特徴は、ベイナイト変態とマルテンサイト変態の類似点であり、(5)、(6)は拡散型変態の特徴である。このことから、ベイナイト変態は無拡散変態と拡散型変態の特徴を併せ持つ、中間的な変態として位置づけられている。

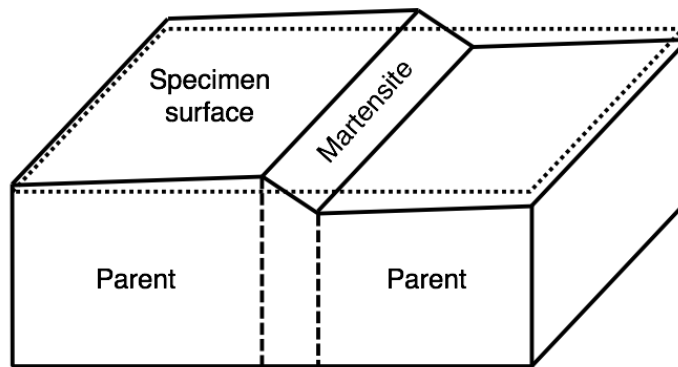


Fig. 1-1 マルテンサイト変態時に生じる表面起伏。

ここからは、これまでに行われたベイナイト変態に関する研究結果について述べる。

母相状態の試料の表面を平滑に研磨した後に、時効処理を施しベイナイト変態させると、ベイナイト相が生成した箇所で Fig. 1-1 に示したような表面起伏が観察される。Fig. 1-2 は Cu-17Al-11Mn(at. %)合金を母相状態で電解研磨し、走査電子顕微鏡(Scanning electron microscope: SEM)内で 503 K-3.6 ks の時効処理を施した後に取得した SEM 反射電子像である。像中に多数見られる凹凸がベイナイト変態によって生じた表面起伏である。これは、拡散型変態であるマルテンサイト変態と同じ特徴であるが、表面起伏の存在が、ベイナイト変態に無拡散変態が含ま

れることの根拠にはならないと主張されている[3]。

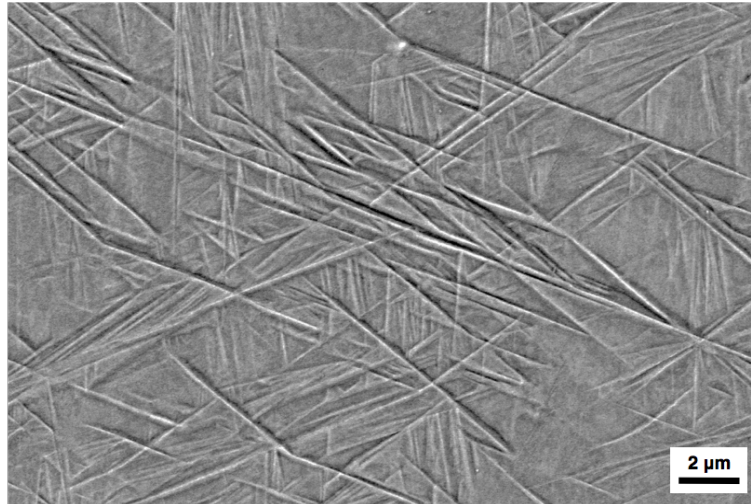


Fig. 1-2 母相で研磨した後に、503 K-3.6 ksの時効を施しベイナイトを生成させた試料のSEM観察結果。

ベイナイト相の結晶構造は、同じ合金におけるマルテンサイト相の結晶構造にほぼ等しく、本論文で取り扱う Cu-Al-Mn 合金では 6M 構造[11]である。ベイナイト相内部には、マルテンサイト変態の場合と同様に高密度の積層欠陥が存在する[12]。また、二次元的な観察からその形態は板状や針状など複数報告されているが、Fig. 1-2 に示すような一方向に長い異方的な形態をとる。

ベイナイト変態に伴う組成変化に関して、分析電子顕微鏡によるベイナイト相内部の組成分析結果が複数報告されており、いずれの結果においても、ベイナイト相内部は周囲の母相に比べて溶質元素濃度が低くなることが報告されている[13-16]。

ベイナイト変態は、時効開始から潜伏時間を経て開始する。温度変化に伴う潜伏時間の変化は C 曲線を描くことが知られており[12, 17]、これは拡散型変態によく見られる特徴である。また、ベイナイト相の成長速度についても、その形態から、長手方向と厚さ方向それぞれの速度が測定されている。厚さ方向への成長速

度は拡散律速であるという結果は一致するものの、長手方向への成長速度は拡散律速であるという結果と、剪断変形律速であるという結果があり、統一的な見解は得られていない[17]。

1-2 提案されているベイナイト変態機構

以下に、ここまでに述べた研究結果から提案されている変態機構について説明する。

Ko らは鉄炭素合金において、無拡散型変態機構を初めに提唱した[8]。彼らは、拡散律速の剪断変形機構によってベイナイト変態が進行すると考察している。具体的には、炭素の拡散によって低下した自由エネルギーが駆動力となり、剪断変形による格子変形が進行するというものである。したがって、炭素の拡散が変態の律速過程である。

Christian らは Ko らが唱えたモデルは侵入型合金でのみ成立し、置換型合金では成立しないとしている。なぜなら、置換型合金では拡散によって格子対応が失われてしまうため、剪断変形が出来ないと考えたためである[5]。

Garwood は以下の様な二段階変態説を提唱した。まず、ベイナイト変態が起こる温度は、母相とマルテンサイト相の熱力学的平衡温度以下であるとし、この温度では格子欠陥などの存在に起因して微小なマルテンサイトが発生する可能性がある。このような微小なマルテンサイトの周囲で拡散が起こり、マルテンサイトの溶質濃度が増加する。その結果、化学的駆動力が大きくなり、厚み方向にも成長が起こる。[18]

また、Hornbogen らは、まず溶質元素が拡散により特定の領域に濃縮されるとして、この濃度変化による自由エネルギーの変化を駆動力として剪断変形が起こると提案した[19]。

また、Marukawa らはベイナイト相と母相との界面が変態転位で表現でき、この変態転位の運動が拡散に支配されると考え、剪断変形と拡散が同時に起こるモ

デルを提案している[20]。

Aaronson らは、剪断変形による格子変化は起こらないとしており、界面における個々の原子の拡散型ジャンプによって格子が組み替えられるとしている[21]。また、このモデルでは剪断変形をせずとも表面起伏が生じると報告されている。

1-3 Cu-Al-Mn 合金の特徴

現在、アクチュエーターや医療器具に広く利用されている形状記憶合金は Ti-Ni 系合金である。それは、Ti-Ni 系形状記憶合金が他の合金系に比べて優れた超弾性を有するためである[22]。しかし、Ti-Ni 系合金に比べて製造コストが低いことから、Cu 基合金系；例えば Cu-Al 系合金や Cu-Zn 系合金が実用性の観点では望ましいと言える。

近年、Kainuma らは Cu-Al-Mn 合金系で形状記憶効果が発現することを見出した[23]。この合金系の特徴は、Ti-Ni に比べて優れた超弾性効果と冷間加工性を示す点にある[24]。本合金系では、Al の配合濃度によって母相およびマルテンサイト変態後の結晶構造が変化する。16 at. % Al 以上では母相は $L2_1$ 構造で、6M 構造を有するマルテンサイト相へと変態する。Sutou らは、同じ 16 at. % Al 以上の組成において、473-573 K 程度で時効処理を施すとベイナイト変態を起こすことを報告している[11, 25]。生成するベイナイト相の構造は、同じ組成の合金のマルテンサイト相と同様 6M 構造であり、ベイナイト変態後は劇的に超弾性特性が向上すると報告している。

1-4 種々の電子線イメージング技法による多次元解析

走査電子顕微鏡法 (Scanning electron microscopy: SEM) や透過電子顕微鏡法 (Transmission electron microscopy: TEM) は、試料に電子線を照射し、そこから放出される二次電子などの信号や、試料中で相互作用を受けて透過された電子線を検出して、試料の表面や内部の情報を反映した二次元像を得る手法である。

近年、低加速電圧での観察技術や収差補正装置の開発により、上記の SEM や TEM を使ってサブミリメートルオーダーからサブナノメートルオーダーまで、幅広いスケールでの観察が可能になっている[26,27]。

また、電子顕微鏡本体の性能向上のみでなく、様々な観察技術も開発されている。例えば、入射した電子線が回折作用を受けて放出された結果として形成される菊池パターンを解析する電子線後方散乱回折 (EBSD) 法は、試料の結晶方位情報を簡便に取得することのできる手法である[28]。

材料の組成分析に用いられるエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) では、これまで一般的に用いられてきた Si(Li)検出器に変わって、より計数率の高い Si ドリフト検出器が用いられるようになっており、より高精度の分析が可能になってきている[29]。

ここまでに述べた手法は試料を静的に観察するものであるが、動的観察も盛んに行われるようになってきている。高温・低温、ガス雰囲気、液体中などの実働環境下での観察に加えて、力学試験を行いながら観察可能な試料ホルダーも開発されている[30-33]。

二次元像取得に加えて、試料を連続傾斜させながら像取得を行う電子線トモグラフィ法や、試料研削と像取得を行うシリアルセクションング法によって、材料のマイクロ組織を三次元的に理解する試みも盛んに行われている[34]。

最後に、表題にある「多次元解析」の概要を以下に示すとともに、そのコンセプトを Fig. 1-3 に示す。ここまで述べてきた顕微鏡法を駆使して、対象となる試料の三次元情報や、温度、組成、時間等の情報を得ることで多角的な解析が可能になる。すなわち、対象物を本来のあるべき姿で捉えることで、現象の本質に知るといふ解析手段である[35]。

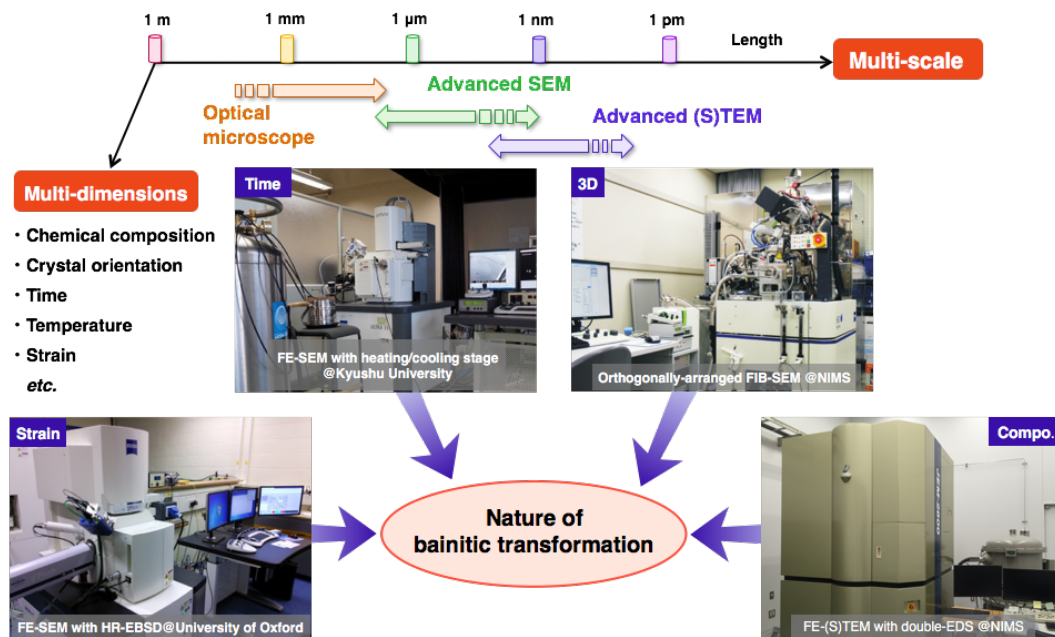


Fig. 1-3 種々の電子線イメージング技法による多次元解析のコンセプト。

1-5 本論文の目的と構成

これまで述べてきたように、ベイナイト変態の機構や変態に伴う組織形成過程については様々な報告があるが、それらの解明には至っていない。

本研究では、近年著しく発展してきた上述の「多次元解析」を駆使して、Cu-Al-Mn 合金で生ずるベイナイト変態に着目し、その前後のマイクロ組織の詳細を明らかにして、同変態の機構に関する理解を深めることを目的とした。

本論文は第1章から第6章で構成される。第2章では、観察条件を検討した上で、SEM内その場加熱実験によりベイナイト変態過程を動的に観察し、ベイナイトの生成と成長挙動を追跡した。特に、核生成箇所と成長速度に注目し、ベイナイトの成長が、剪断変形律速あるいは拡散律速のどちらの挙動に沿ったものであるのか調査した。また、SEM内その場冷却実験により、同合金におけるマルテンサイト変態過程を動的に観察し、その変態挙動をベイナイト変態の場合と比較した。

第3章では、ベイナイト変態過程に剪断変形が含まれるのであれば、母相には

変態に伴って歪みが残留するはずであるため、SEM-EBSD 法を応用した Cross-correlation 法を使い、ベイナイト変態時に母相に導入される歪みの解析を行った。

第4章では、直交配置型 FIB-SEM を用いたシリアルセクションング法によって、ベイナイト相の三次元形態を調査した。ここでは、時効時間および時効温度の変化によるベイナイト相の三次元形態変化について述べた後、三次元像と EBSD 法を併用してベイナイト相の晶癖面を決定する。また、FIB で研削した表面で観察された、母相内の特異なコントラストの成因を調査した結果についても述べる。

第5章では、Double EDS-STEM を使い、ベイナイト変態における拡散機構の寄与について述べる。これまでの研究では、点や線分析によってベイナイト変態に伴って組成変化が生じることは確認されているものの、その空間分布まで明らかになっていない。そのため、計数率を大幅に高めた EDS 検出器を使用し、時効時間および時効温度を変化させたベイナイトの成長端に着目して、二次元的な組成変化の分布を調査した。

第6章では、第2章から5章で得られた結果をもとにベイナイト変態について考察した後に、本研究の総括を与える。

参考文献

- [1] H. I. Aaronson, T. Furuhashi, J. M. Rigsbee, W. T. Reynolds, Jr., and J.M. Howe, *Metall. Trans.*, **21A** (1990)
- [2] H. I. Aaronson, J. P. Hirth, B. B. Rath and C. M. Wayman, *Metall. Mater. Trans.*, **25A** (1994) pp. 2655-2673.
- [3] H. I. Aaronson and M. G. Hall, *Mater. Trans.*, **25A** (1994) pp. 1797-1819.
- [4] H. I. Aaronson, B. C. Muddle and J. F. Nie, *Scr. Mater.*, **41** (1999) pp. 203-208.
- [5] J. W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. Oxford: Pergamon Press (1965).

- [6] H. M. Clark and C. M. Wayman, *Phase Transformations*. Materials Park, OH: American Society for Metals (1970) pp. 59.
- [7] R. F. Hehemann, *Phase Transformations*. Materials Park, OH: American Society for Metals (1970) pp. 397.
- [8] T. Ko and S. A. Cottrell, *J. Iron Steel Inst.*, **172** (1952) pp. 307-313.
- [9] R. D. Garwood, *J. Inst. Metals.*, **83** (1954-1955) pp. 64-68.
- [10] 久保紘, 平野賢一, 日本金属学会誌, **36** (1972) pp. 1051-1057.
- [11] Y. Sutou Y, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, *Acta Mater.*, **57** (2009) pp. 5748-5758.
- [12] P Doig and P. E. Flewitt, *Metal Science*, **17** (1983) pp. 601-607.
- [13] P. E. J. Flewitt and J. M. Towner, *J. Inst. Metals*, **95** (1967) pp. 273.
- [14] I. Cornelis and C. M. Wayman, *Scripta Met.* , **7** (1973) pp. 579-583.
- [15] C. M. Lorimer, G. Cliff, H. I. Aaronson and K. R. Kinsman, *Scripta Met.* , **9** (1975) pp. 271-280.
- [16] Y. Nakata, T. Tadaki and K. Shimizu, *Mater. Trans. JIM*, **30**(2) (1989) pp. 107-116.
- [17] 久保紘, 平野賢一, 日本金属学会誌, **12** (1972) pp. 1245-1251.
- [18] R. D. Garwood, *Special Report of Iron and Steel Inst. Lond.*, **93** (1965) pp. 90.
- [19] E. Hornbogen and H. Warlimon, *Acta Metall.*, **15** (1967) pp. 943-951.
- [20] K. Marukawa, M. Tabuchi, *Mat. Trans.* **44**(9) 2003 pp. 1774-1782.
- [21] H. I. Aaronson, C. Laird and K. R. Kinsman, *Phase Transformations, Metals Park, American society of metals*, (1970) pp. 313.
- [22] T. Tadaki, In: K. Otsuka, C. M. Wayman, editors, *Shape memory materials*. Cambridge: Cambridge Univesity Press; (1998) pp. 97.
- [23] R. Kainuma, S. Takahashi, K. Ishida, *Metall. Mater. Trans. A*, **27A** (1996) pp. 2187-2195.
- [24] Y. Sutou, T. Omori, K. Yamauchi, N. Ono, R. Kainuma, K. Ishida, *Acta Mater.* , **53**

(2005) pp. 4121-4133.

[25] Y. Sutou, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, *Acta. Mater.* , **57** (2009) pp. 5759-5770.

[26] H. Jaksch, J. P. Martin, *Fresenius J. Anal. Chem.* , **353** (1995) pp. 378-382.

[27] M. Heider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius, K. Urban, *Nature*, **392** (1998) pp. 768-769.

[28] 鈴木清一, 顕微鏡, **39**(2) (2004) pp. 121-124.

[29] 奥西栄治, 大西市朗, 顕微鏡, **47**(2) (2012) pp. 172-175.

[30] http://gatan.jp/products/specimen_holders/index.html

[31] <https://www.hysitron.com/>

[32] <http://www.protochips.com/ja/products.html>

[33] 鈴木清一, 顕微鏡, **45**(3) (2010) pp. 166-172.

[34] 波多聰, 嶋田雄介, 光原昌寿, 池田賢一, 中島英治, 松村晶, 足立吉隆, *Sanyo Technical Report*, **19**(1) (2012) pp. 15-23.

[35] <http://asem.kyushu-u.ac.jp/of/of01/bc/ja/summary.html>

第2章 ベイナイト変態挙動の SEM 内その場観察

2-1 緒言

通常ベイナイト相の組織観察をする際には、既に生成したベイナイト相を室温で観察する。しかし、ベイナイト相の核生成や成長様式などの変態の進行挙動を明らかにするには、変態が完了した室温での静的な観察では不十分であり、リアルタイムでの動的観察が必要である。つまり、母相状態の試料をベイナイトが生成・成長する温度まで加熱して保持しながら観察する必要がある。

これまでも、光学顕微鏡(OM)や透過電子顕微鏡(TEM)でのその場加熱実験によって、ベイナイト変態の進行挙動の観察が行われている。M. Benke らは Cu-Al-Ni-Mn-Fe 合金において、OM によるその場観察を行い、同合金におけるベイナイト変態とマルテンサイト変態の核生成および成長挙動の比較を行っている [1]。Meng らは TEM 内加熱実験の結果、Cu-Zn 合金におけるベイナイト変態の活性化エネルギーが同合金におけるマルテンサイト変態の活性化エネルギーにほぼ等しいこと。また、初期過程で生成したベイナイト相の内部に観察される多くの積層欠陥が、長時間の加熱によって消滅することを報告している [2, 3]。Kang らは TEM 内加熱実験から、Cu-Zn-Al 合金におけるベイナイト相の核生成が、無拡散変態であるマルテンサイト変態と同様に剪断変形によって起こり、その後も連続的な剪断変形によってベイナイト相が成長することを報告している [4]。

しかしながら、OM 観察ではベイナイト変態の組織観察のためには空間分解能が十分ではないこと、また、TEM 観察では空間分解能は十分だが、試料が薄膜のため、変態時の内部歪が開放される薄膜効果を避ける事ができないことから、OM や TEM で本来の変態挙動を動的に観察することは困難である。

したがってベイナイト変態の変態機構の解明には、バルク試料の観察ができること、および空間分解能が OM より本質的に高い、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いたその場観察が適していると言える。しかしながら、従来の SEM による金属

の組織観察は、酸などのエッチングによって組織を現出させるため動的観察には適さないこと、加速電圧を 10-20kV に上げるために試料内での電子線の広がりのために空間分解能が犠牲になることから、ベイナイト変態の変態挙動の動的観察はこれまで困難であった。

近年になって、アウトレンズ形対物レンズにブースティング法による減速光学系を組み合わせた光学系を持つ SEM が開発されたことで、試料内部での電子線の広がりが小さい低加速電圧による高い空間分解能での観察が可能になった[5]。

また、上記の光学系を採用した SEM は試料をレンズの外に設置するため、試料室内部の空間的な自由度が高く、様々なその場観察を行うことが可能である[6]。そのため、バルク試料を用いて広い領域を比較的高い空間分解能で本来の状態に近い変態挙動を観察することが可能になった。

本章では、Cu-Al-Mn 合金におけるベイナイト変態の変態挙動、特にベイナイト相の核生成箇所と成長様式を明らかにし、変態の進行過程に関する知見を得ることを目的とした。

その目的のために、動的観察に適した試料調製法や、SEM の検出器や加速電圧等を検討したうえで SEM 内その場加熱実験を行った。さらに、無拡散変態であるマルテンサイト変態過程を SEM 内その場冷却実験を行い観察し、ベイナイト変態過程と成長様式を比較した。

2-2 実験方法

実験には、Cu-17.0at.%Al-11.0at%Mn 合金(配合組成)を用いた。この合金は、アルゴン雰囲気中で誘導溶解法によって作製したインゴットを 1073 K で熱間圧延した圧延材を東北大学の貝沼研究室から提供していただいたものである。この圧延材を 40×40×1.5 mm の大きさに切り出し、真空中で 1173 K-0.90 ks の溶体化熱

処理後に氷水中に焼き入れた。

本合金は室温で完全に母相であり、試料作製や加熱実験中にマルテンサイト変態を起こすことは無く、マルテンサイト変態に伴う表面起伏が観察されないことを確認した。その後、この合金に機械研磨を施した後に、85% H_3PO_4 溶液を用いて室温(母相状態)で電解研磨を行い観察試料とした。

観察装置は Carl Zeiss 社製 Field emission SEM (ULTRA55)、加熱実験には GATAN 社製 C1000 加熱ステージを使用した。Fig. 2-1 に実験装置の外観写真および SEM チャンバー内に設置した加熱ステージを示す。Fig. 2-1(a)に示した実験装置は上述の FE-SEM 本体と温度コントローラ、加熱・冷却速度調整用の N_2 ガスコントローラから構成される。Fig. 2-1(b)に示すように、加熱ステージは試料ホルダーの下にヒーターが設置されており、このヒーターに流す電流値と冷却用の N_2 ガスによって 120K から 627K まで試料温度を調整することが可能である。

加熱温度は Sutou らが報告している Cu-Al-Mn 合金におけるベイナイト相の生成量[7]を参考に、1 時間程度保持することで試料全面がベイナイト相へと変態する 503K を採用した。

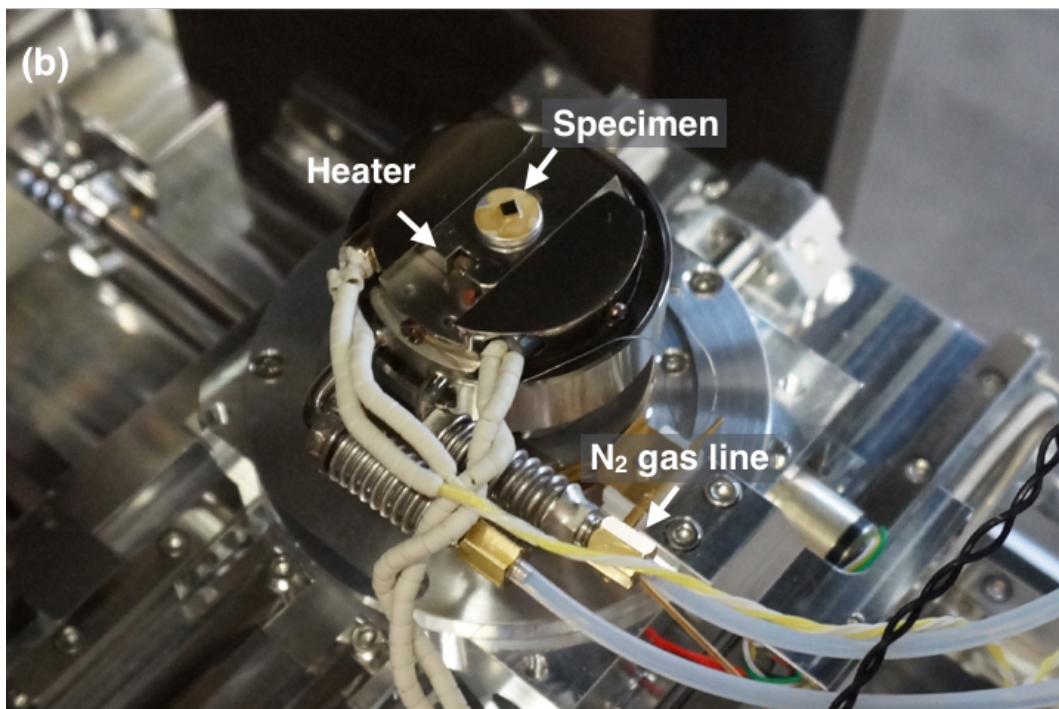
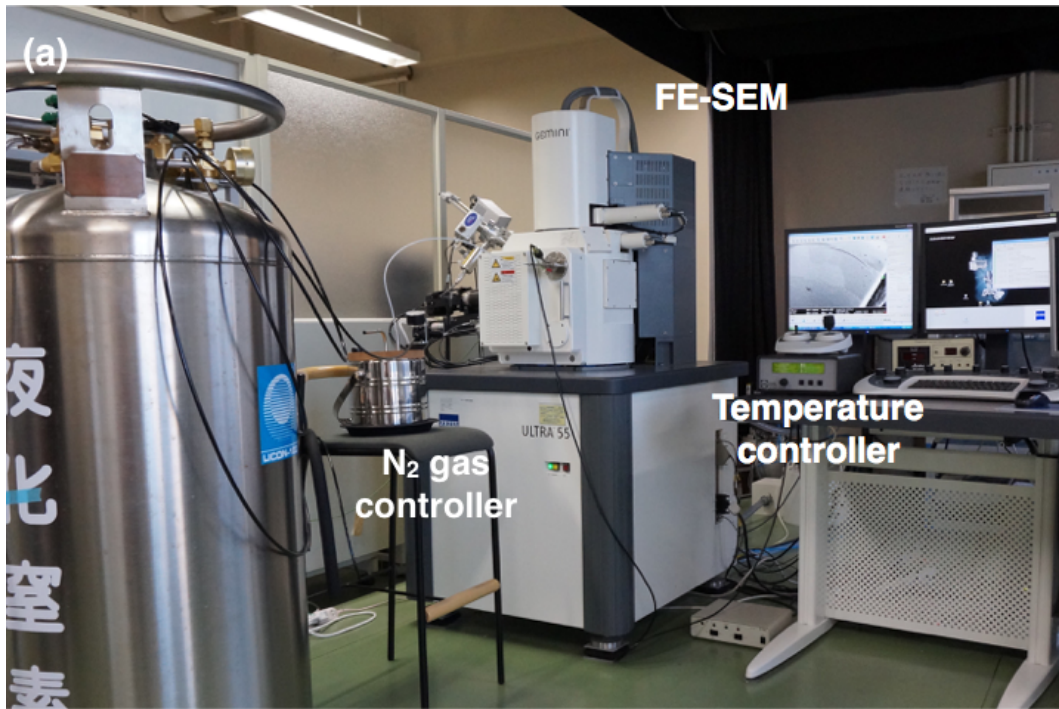


Fig. 2-1 (a) その場加熱実験装置外観写真、(b) SEM チャンバー内に設置した加熱ステージの写真。

2-3 結果と考察

2-3-1 ベイナイト変態の観察条件の検討

今回使用した SEM は鏡筒内および試料室内にそれぞれ二次電子(SE)と反射電子(BSE)の検出器が配置されている[8, 9]。鏡筒内は光軸と同軸に(i)SE 検出器と(ii) BSE 検出器が配置され、試料室内は環状 BSE 検出器とシンチレータ式 SE 検出器である。今回の加熱実験に用いる検出器を検討した結果、試料室内のシンチレータ式 SE 検出器が最適であった。その理由を以下に述べる。

鏡筒内の(i) SEおよび(ii) BSE 検出器は試料極表面の情報を得ることができるが、今回のその場加熱実験ではベイナイト変態完了まで長時間の観察が必要であり、コンタミネーションの影響を強く受けるため不向きであった。

(iii)試料室内の環状 BSE 検出器は、反射電子の角度分解能が高いためチャネリングコントラストが強調される。その特性を活かして、過去にマルテンサイト変態に関する SEM 内その場冷却実験に使用された例がある[10,11]。しかし、この検出器は半導体制であり、本実験のような高温を使用する際には熱によって検出器がダメージを受ける可能性があることに加えて、試料から発生する赤外線の影響を受けて、正しく信号を検出出来ない恐れもある。

(iv)試料室内のシンチレータ式 SE 検出器は、加熱による影響を受けにくい配置のため、この検出器を用いることが最適であった。この検出器は光軸に非対称に配置されており、あたかも一方向から光を当てたように見える照明効果によって、チャネリングや原子番号依存のコントラストよりむしろ表面起伏の観察に向いている。ベイナイト変態は無拡散変態と同様に表面起伏を生じるため、その表面起伏を効率的に観察できるという利点がある。

上記の理由により、本実験では(iv)試料室内のシンチレータ式 SE 検出器を使用した。

次に、加熱観察時のコンタミネーションの影響を低減させるための観察条件を

検討した。SEM 像の実質的な空間分解能を向上させるためには、1kV 程度の加速電圧で試料中での電子の拡がりを抑え、試料極表面から放出される電子のみで観察することが望ましいが、本実験のような長時間の観察を行う際には、表面のコンタミネーションにより組織観察を行うことができなくなる。そこで、本実験ではコンタミネーションの影響を受けずに比較的高い空間分解能が実現できる加速電圧として 5kV を選択した。

次に、加熱その場観察の予備実験として、電解研磨を施した試料の加熱実験を行った。503K で 3.6ks 加熱し試料全面をベイナイト相とした後の SEM-SE 像を Fig. 2-2(a)に示す。矢印で示した箇所にベイナイト変態に伴う表面起伏による凹凸が観察されているが、変態挙動を解析する目的には、コントラストも空間分解能も全く不足している。その原因は電解研磨によって生成された酸化膜の影響と考えられる。

そこで、電解研磨による表面酸化膜を除去し、SEM 像のコントラストと空間分解能を高めるために、観察直前にアルゴンイオン研磨を施した。アルゴンイオン研磨には、Fischone 社製 Model 1010 Milling system を用い、加速電圧 5 kV で 7.2ks の加工を行った。Fig. 2-2(b)にアルゴンイオン研磨後の試料の SE 像を示す。像上部の点線で囲まれた暗い領域は、イオン研磨がなされていない領域であり、コントラストが低く結晶粒界すら判別できない。一方で、イオン研磨がなされている像の下部領域は、結晶方位に対応するコントラストが得られている。

今回使用した SEM では、試料の最表面から放出された低いエネルギーを持った二次電子は静電レンズの作用により、カラム内に引き込まれる構造になっている。そのため、比較的高いエネルギーを持った二次電子や、反射電子によって励起された二次電子(SE2)が試料室内の SE 検出器によって検出されている[9]。したがって、電解研磨で最終研磨を行った試料では、表面の酸化膜の情報が支配的であり、観察対象である母相やベイナイト相の情報が検出できていなかった。それ

に対して、アルゴンイオン研磨を行った試料では、母相から放出された SE2 が検出されるため、母相のコントラストが観察出来ていると推察される。

次項以降で述べるように、今回のベイナイト変態の挙動観察は、上記条件の SEM 観察とアルゴンイオン研磨を施した試料で、コントラスト・空間分解能がともに十分な観察を行うことが可能となった。

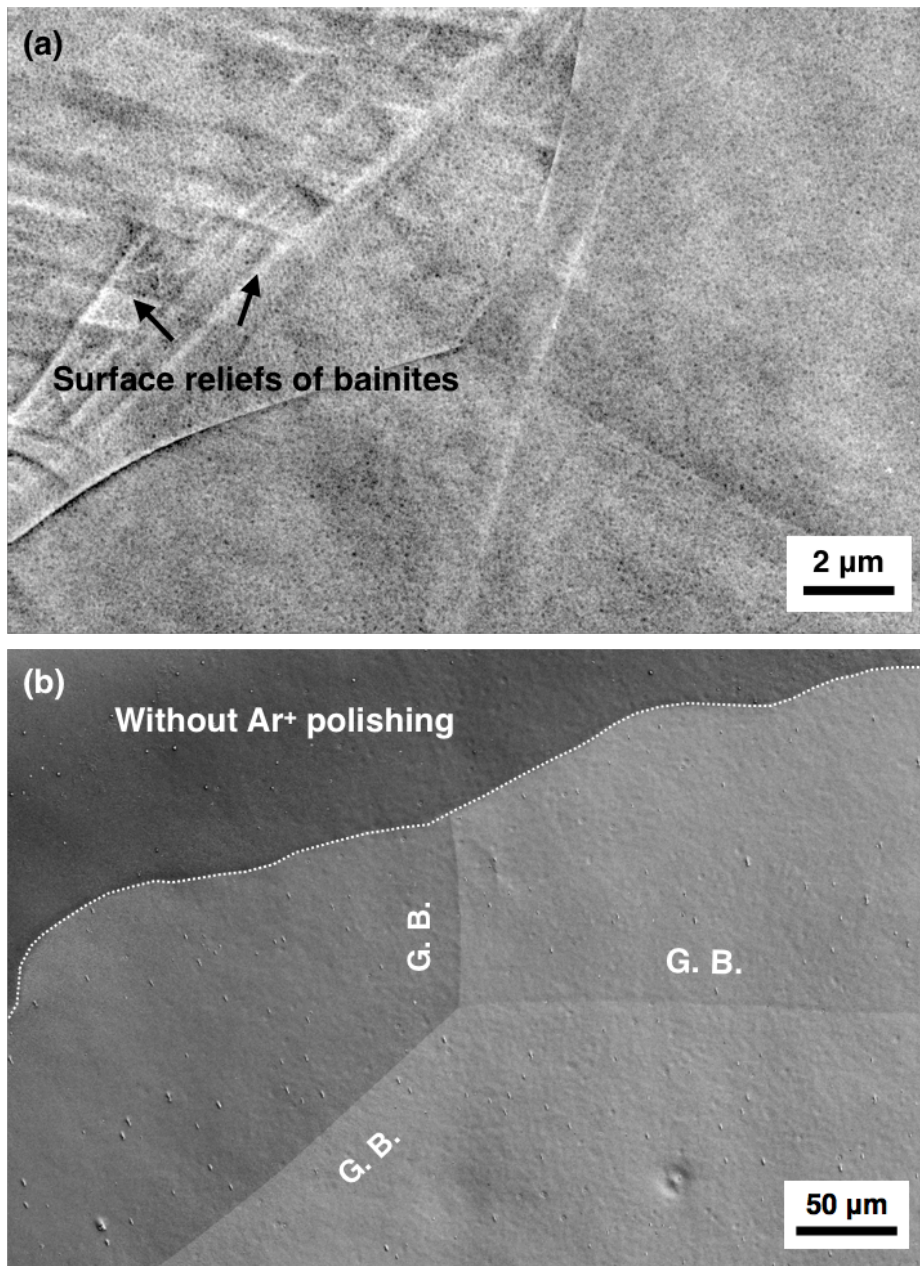


Fig. 2-2 (a) 電解研磨によって作製した試料を 503K で 3.6ks 加熱した後の ET-SE 像、(b)Ar イオン研磨を施した後の ET-SE 像。

2-3-2 その場加熱実験によるベイナイト変態挙動の観察

上述の手法で作製した試料のその場加熱によるベイナイト変態挙動観察の結果について述べる。Fig. 2-3 に加熱前に室温で取得した SE 像を示す。像中には 3 つの結晶粒が含まれており、それぞれ結晶方位を反映したコントラストを呈している。観察領域で他の相は存在しておらず、母相単相の状態である。Sutou らによる X 線回折を用いた実験の報告[7]では、焼入れままの状態では Cu_2AlMn 単相であるとされており、今回の SEM 観察の結果はそれと一致している。また、母相の結晶粒径が数百 μm であるのに対して、本合金で観察されるベイナイト相の厚みは数十 nm 程度であるため観察倍率は 5000 倍とし、一度に複数の結晶粒を観察するために、観察場所を像中央の三重点付近とした。

加熱実験は、室温から昇温し、503K に上昇したところで保持して観察を開始した。まず、温度が 503K に上昇した状態を基点として、0.96ks(16 分)後までの組織変化の様子を Fig. 2-4 に示す。Fig. 2-4(a)-(d)はそれぞれ (a)は観察開始時点、(b)は 0.30ks 保持後、(c)は 0.66ks 保持後、(d)は 0.96ks 保持後の観察結果である。(a)の観察開始時点では、母相以外に他の相は見られない。温度保持後 0.30ks 経過すると、(b)に示すように明るく細いベイナイト相が像中の矢印で示した箇所で生成している。このようにして、一度ベイナイトが生成すると、次に生成するベイナイトは初めに生成したベイナイトの周囲を埋めるように、別のバリエントが生成することがさらに保持時間が長い(c)および(d)からわかる。

この変態の様式は、最初のベイナイトが生成すると周囲の母相が弾性的に歪むため、その歪みを緩和できるバリエントのベイナイトが次に生成するためであると考えられる。Cu-Zn 合金において、外部応力によってベイナイト相の成長が促進されるという報告[12]があるが、熱的に生成する場合も同様のメカニズムでベイナイトが生成・成長していると考えられる。

Fig. 2-4(e)、(f)は、それぞれ(c)、(d)の破線で囲った部分のベイナイトである。ベイナイトは長軸方向へと成長し、厚み方向成長にはほとんど成長していない。

また、このベイナイトの成長端は細く尖った形状をしている。

Fig. 2-5 に Fig. 2-4(c)、(d)中の破線で囲まれた2つのベイナイトの、観察開始から 0.72ks(12 分)後から 1.14ks(19 分)後までの組織変化の様子を示す。Fig. 2-5(a)-(d)はそれぞれ(a)は 0.72ks 保持後、(b)は 0.90ks 保持後、(c)は 1.08ks 保持後、(d)は 1.14ks 保持後の観察結果である。(a)中に示す Bainite A は Bainite B に向かって成長する。その後(b)で Bainite A は Bainite B に衝突し、成長は一時中断する。その後、0.3ks 程度の停滞期間を経て(c)に示すように Bainite A は Bainite B を貫通するように再び成長を始め、(d)では(a)と同じ方向へ成長を続けている。

次に、503K で保持を開始してから 1.56ks(26 分)後から 4.20ks(70 分)後までの組織変化の様子を Fig. 2-6 に示す。Fig. 2-6(a)-(f)はそれぞれ、(a)は 1.56ks、(b)は 2.58ks、(c)は(a)の枠内の拡大、(d)は(b)の枠内の拡大、(e)は 3.60ks、(f)は 4.20ks 保持後の観察結果である。(a)および(b)中の点線部で囲まれた領域の拡大像(c)、(d)中のベイナイトは、結晶粒界で生成し成長している。この新たに生成したベイナイトの周囲に他のベイナイトは存在していないことから、ベイナイト相の核生成箇所は結晶粒界である。したがって、Fig. 2-4(b)で最初に観察されたベイナイトは、粒界上で核生成していないように見えるが、Fig. 2-6 で得られた結果から考えると、試料表面ではなく、試料内部の粒界から核生成していることが示唆される。粒界と核生成箇所の詳細な調査結果については、第 4 章のベイナイトの三次元形態観察結果の項で述べる。

Fig. 2-6 (c)と(d)から、成長挙動に関して次のことが言える。(c)中の矢印で示すベイナイトは細く針状の形態で観察されるが、(d)では厚みをもって観察されている。このベイナイトは(e)、(f)の時点で、長軸方向への成長は止まっていることから、ベイナイトの成長は長軸方向への成長と短軸方向への成長の2段階に分けられることがわかる。

長軸方向への成長の際には、母相との界面は平行性を保っており、その後の短軸方向への成長の過程で界面の平行性は失われ、レンズ状の形態へと変化する。

最終的に(e)及び(f)ではすべての結晶粒がベイナイト相に覆われ、変態が完了した。

また、Fig. 2-7 は加熱終了後に室温まで冷却して取得しているが、生成したベイナイト相は消滅すること無く観察されている。Sutou らは時効時間を変えて作製したバルク試料の観察結果を報告している[7]。本章で行った SEM 内加熱その場観察結果では Sutou らの報告と同様の結果が得られており、さらにベイナイトの核生成や成長挙動に関する情報を取得することに成功した。したがって、その場観察は変態挙動を解明するために最適な観察手法の一つであると言える。

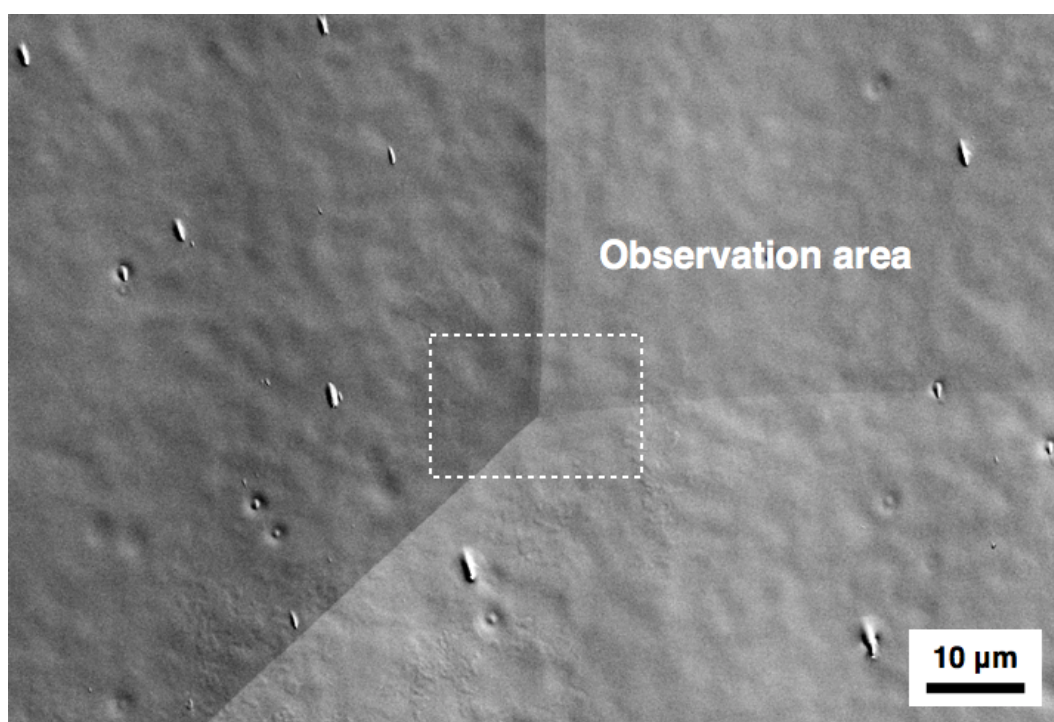


Fig. 2-3 加熱前の観察箇所 of ET-SE 像。

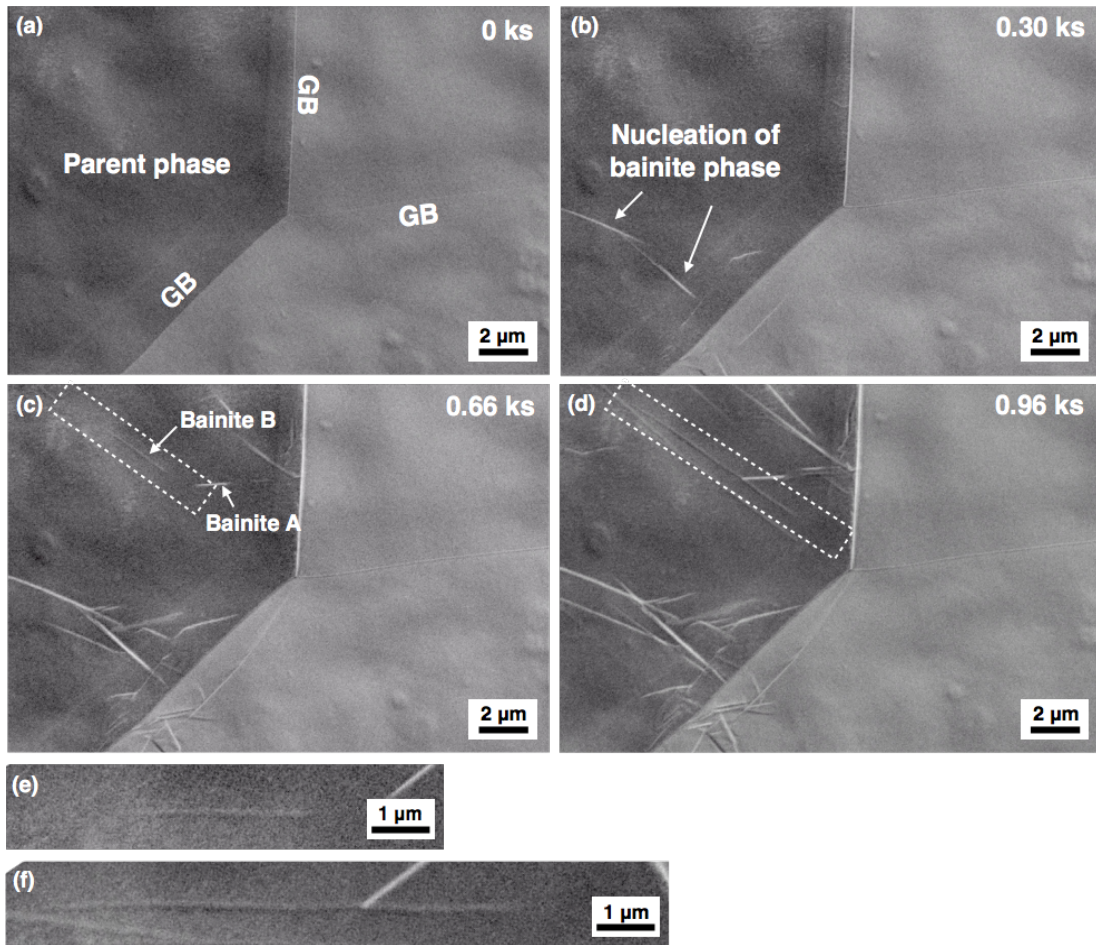


Fig. 2-4 503 K で加熱開始時点から 0.96 ks までに取得した ET-SE 像。(a) 0 ks, (b) 0.30 ks, (c) 0.66 ks, (d) 0.96 ks, (e), (f) (c) と (d) 内の破線部の拡大像。

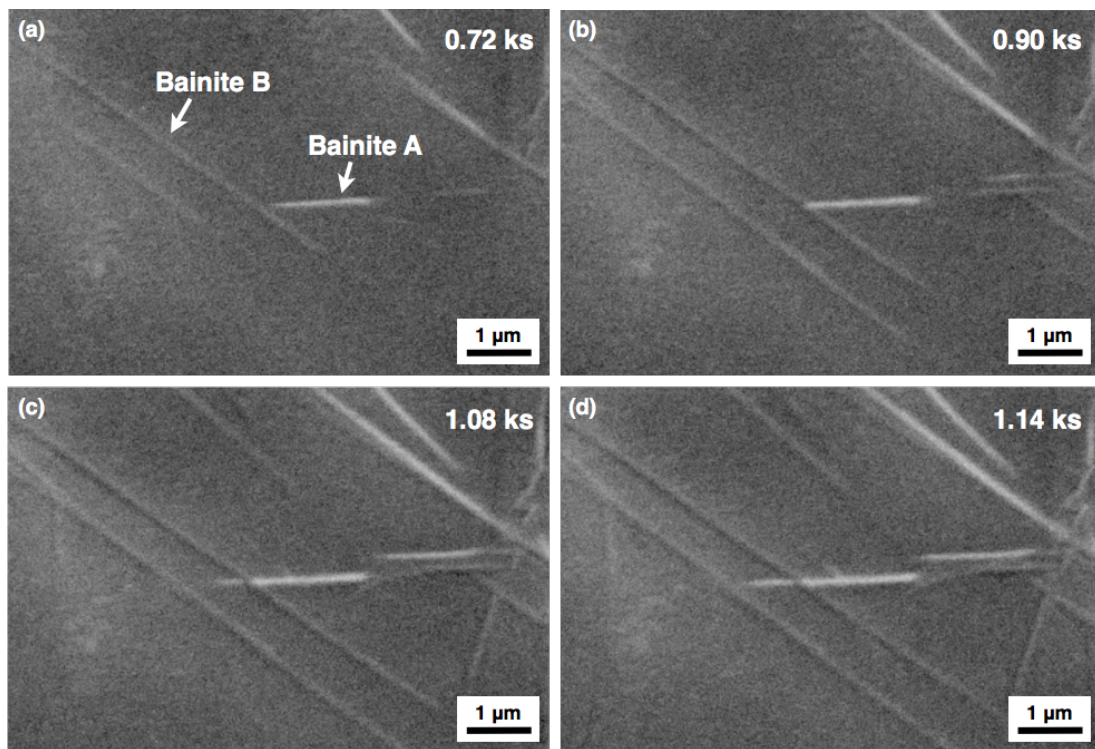


Fig. 2-5 Fig. 1-4(c),(d)の破線部内のベイナイトの観察開始から 0.72ks(12分)後から 1.14ks(19分)後までの組織変化。(a) 0.72ks 保持後, (b) 0.90ks 保持後, (c) 1.08ks 保持後, (d) 1.14ks 保持後。

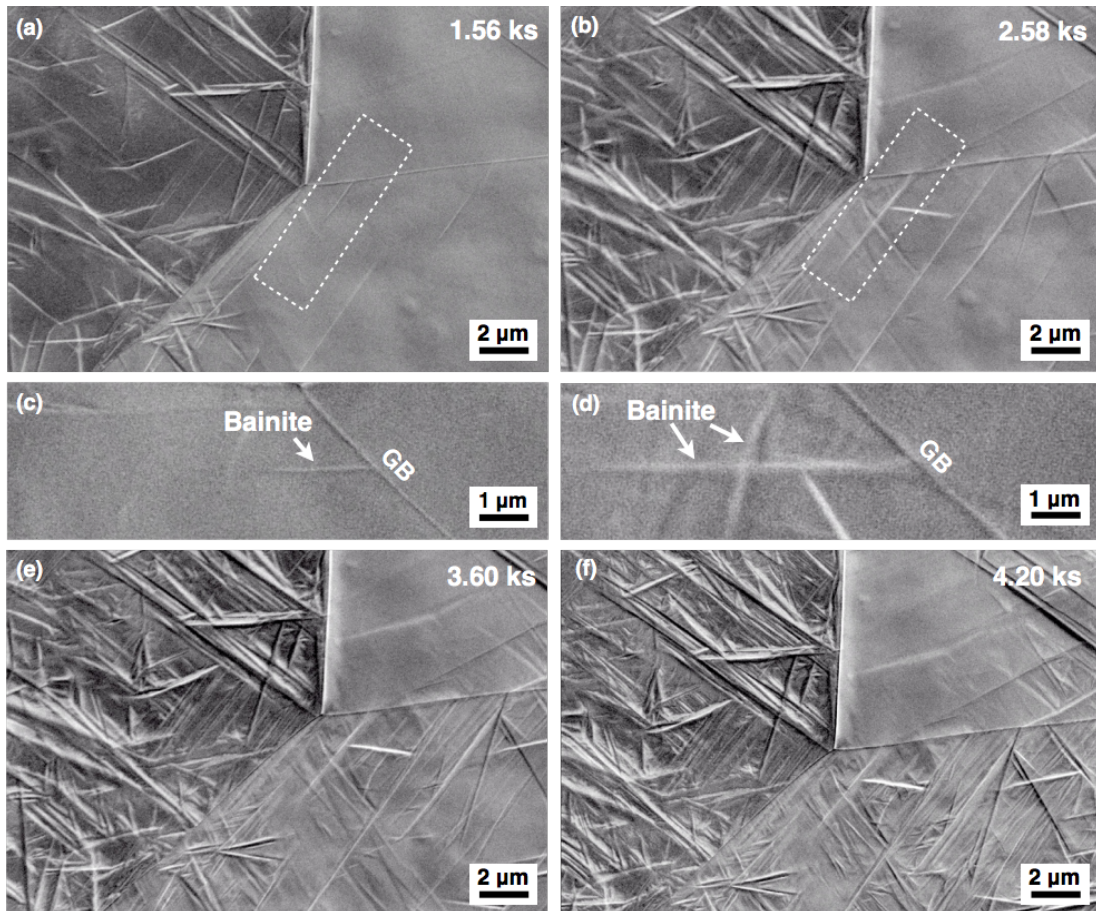


Fig. 2-6 503 K で加熱開始後から 1.56ks 後から 4.20ks 後までの組織変化。(a) 1.56ks, (b) 2.58ks, (c) (a)の破線部の拡大, (d) (b)の破線部の拡大, (e) 3.60ks, (f) 4.20ks。

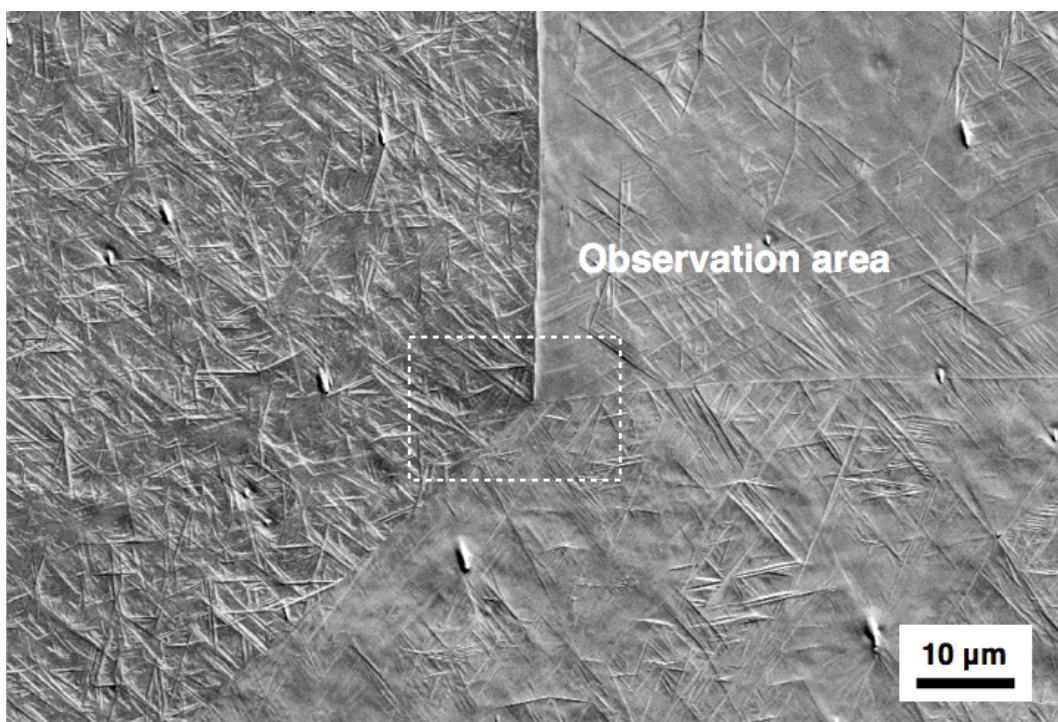


Fig. 2-7 加熱終了後に室温で取得した観察領域の ET-SE 像。

2-3-3 バイナイト相の成長速度

上記の観察結果をもとに、バイナイト相の成長速度について計測を行った。孤立した3つのバイナイトに着目し、その長軸方向の長さの変化を測定した。短軸方向については、表面起伏が小さく母相との晶壁面が不明瞭であることから、今回は測定していない。縦軸に長軸の長さ、横軸に503Kで保持した時間の平方根をとったグラフをFig. 2-8に示す。このグラフからわかるとおり、各バイナイトで傾きは異なるものの、長軸方向の長さの変化は時間の平方根に比例する。bainite (i)が(ii)、(iii)に比べて二倍ほど傾きが大きくなっている。これは、Fig. 2-8に示すようにbainite (i)は粒内で生成しており、二方向へ成長できるのに対して、bainite (ii), (iii)は粒界で生成しており、一方向へ成長しているために見かけ上bainite (i)の長さが二倍になるためである。

ここで、拡散に伴う新相の成長と時間の関係について述べる。新相成長に伴う界面の移動速度を v とすると、新相で必要となる合金元素は $(c^p - c^m)v$ である。ここで、 c^p は新相中の元素濃度で、 c^m は母相中の元素濃度である。新相の厚さを ξ とすると、フィックの第一法則から、拡散係数を D とすると、拡散流速 J は濃度勾配に比例することから以下の等式が得られる。

$$(c^p - c^m)v = -J = D \left(\frac{\delta c}{\delta x} \right)_{x=\xi} \quad (1)$$

また、組成勾配を線形勾配近似によって表すと以下の式が得られる。

$$\frac{\delta c}{\delta x} = \frac{c^0 - c^m}{\Delta x} \quad (2)$$

c^0 は初期の母相中の元素濃度である。 Δx の母相中に存在していた合金元素が、新相中に取り込まれた量と等しいと近似すると、以下の等式が得られる。

$$(c^p - c^0)v = \frac{1}{2}(c^0 - c^m)\Delta x \quad (3)$$

(3)式を(1)式に代入して積分すると以下の式が導かれる。

$$\xi = \frac{c^0 - c^m}{\sqrt{(c^p - c^m)(c^p - c^0)}} \sqrt{Dt} \quad (4)$$

(4)式からわかるように、新相が拡散律速によって成長する場合、新相の厚さは時間の平方根に比例する。

Fig. 2-8 に示した結果より、ベイナイトの長軸方向の長さの変化は加熱保持時間の平方根に比例することから、ベイナイトの長軸方向への成長が拡散によって律速されていることを示唆される。

一方で、Kubo らは Ag-Zn 合金におけるベイナイト相の成長は加熱時間に比例すると報告している[13]。この違いについて明らかにするためには、ベイナイト相の成長端に対する詳細な組成分析が必要であるため、第 5 章でベイナイト相の長軸方向に対する組成分析を行い、その結果について述べる。

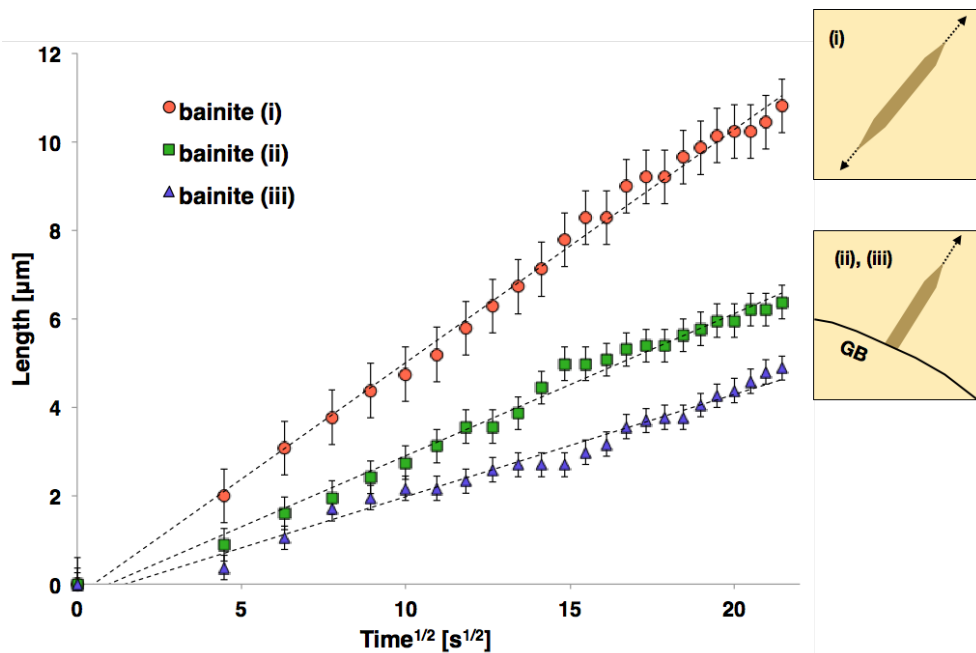


Fig. 2-8 ベイナイトの長さの変化と保持時間の平方根の関係。

2-3-4 その場冷却実験によるマルテンサイト変態挙動の観察

次に、同合金中でのベイナイトとマルテンサイトの成長様式を比較するために、SEM内その場冷却実験によるマルテンサイト変態の動的観察を行った。観察に用いた試料は、加熱実験で用いたものと同じ組成および熱処理条件で作製した試料であり、冷却ステージは加熱実験と同様の温度変化の機構を持つ加熱冷却ステージを使用した。マルテンサイト変態の変態挙動の観察は、母相状態から冷却をしながら観察を続けた。実験は室温から 140 K の温度域で行った。冷却実験では、検出器への熱伝導の影響が無く、マルテンサイト変態時の結晶方位変化をチャネリングコントラストとして捉えることが可能であることから、検出器は試料室内の環状 BSE 検出器を使用した。

197.3 K から 143.0 K までの冷却過程で取得した BSE 像を Fig. 2-9 に示す。(a)の像では視野内の全面が母相であるが、(b)の 191.5 K まで冷却した時点で、多数のマルテンサイト相が結晶粒界から生成する。マルテンサイト変態は、(c), (d)に示すように、温度の低下に伴って進行していくが、その成長の様式はベイナイト変態の場合とは異なり、あるマルテンサイト相が生成し、その隣に次のマルテンサイト相が生成する。これは一つのマルテンサイト相が生成した後に、母相周囲の弾性歪を緩和するバリエーションのマルテンサイト相が生成する、いわゆる自己調整構造をとるためである。今回の観察では、他の Cu 基合金と同様にダイヤモンド状の形態のマルテンサイト相が、上記の自己調整を行いながら成長する様子が明瞭に観察されている[14, 15]。

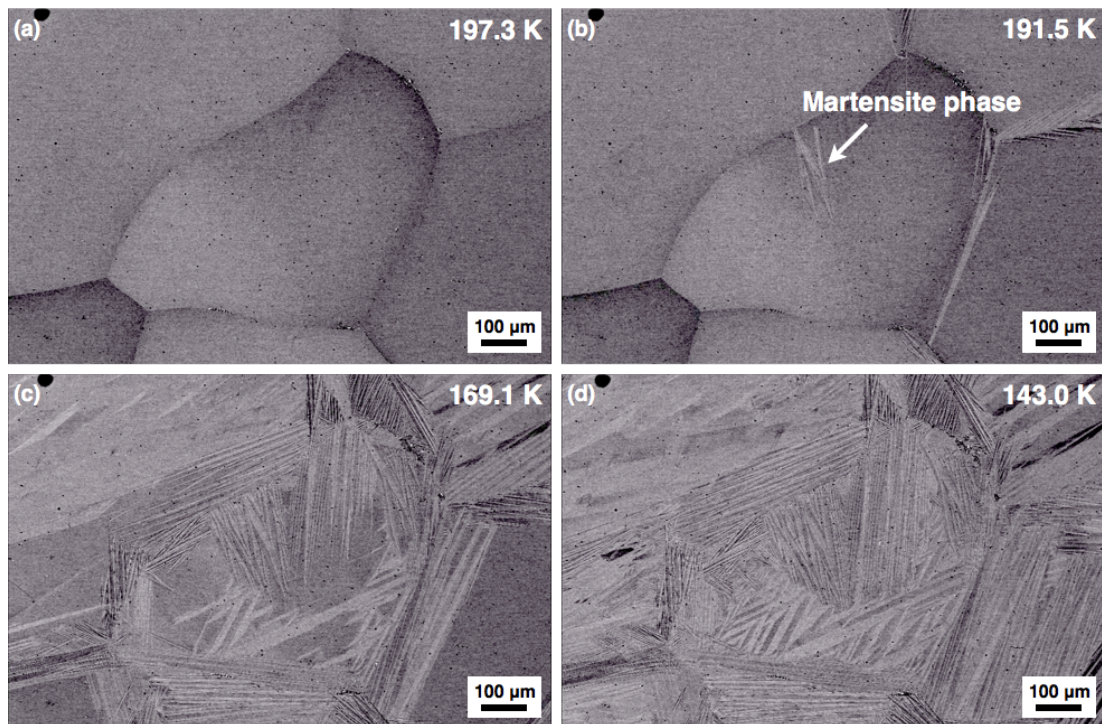


Fig. 2-9 197.3 Kから143.0 Kまで冷却しながら取得したBSE像。(a) 197.4 K, (b) 191.5 K, (c) 169.1 K, (d) 143.0 K。

2-3-5 ベイナイト変態とマルテンサイト変態の比較

本合金におけるマルテンサイトおよびベイナイト変態の模式図を Fig.2-10 に示す。Fig. 2-10 (a)-(c)はベイナイト変態、(d)-(f)はマルテンサイト変態の模式図である。ベイナイト変態の場合には等温保持した状態で、(a)に示すように粒界付近でベイナイトが生成する。その後、(b)に示すようにベイナイトはが長軸方向へ成長する。最後に、(c)に示すように厚み方向へ成長する。一方で、マルテンサイト変態では、冷却の進行と共に(d)に示すように粒界でマルテンサイト相が生成する。その後、(e)に示すように、マルテンサイト相の周囲に発生した弾性歪を緩和するようにして、次々に他のマルテンサイト相が隣り合うようにして生成していく。最終的に(f)に示すように全面がマルテンサイト相となる。変態が進行する際に、ベイナイト変態では、その周囲に他のベイナイトが隙間を埋めるようにして生成するという点が、マルテンサイト変態の場合とは異なる。それぞれのベイナイトの形態や、どのようにしてベイナイト同士の隙間を埋めていくのかということに

については、第4章で述べる。

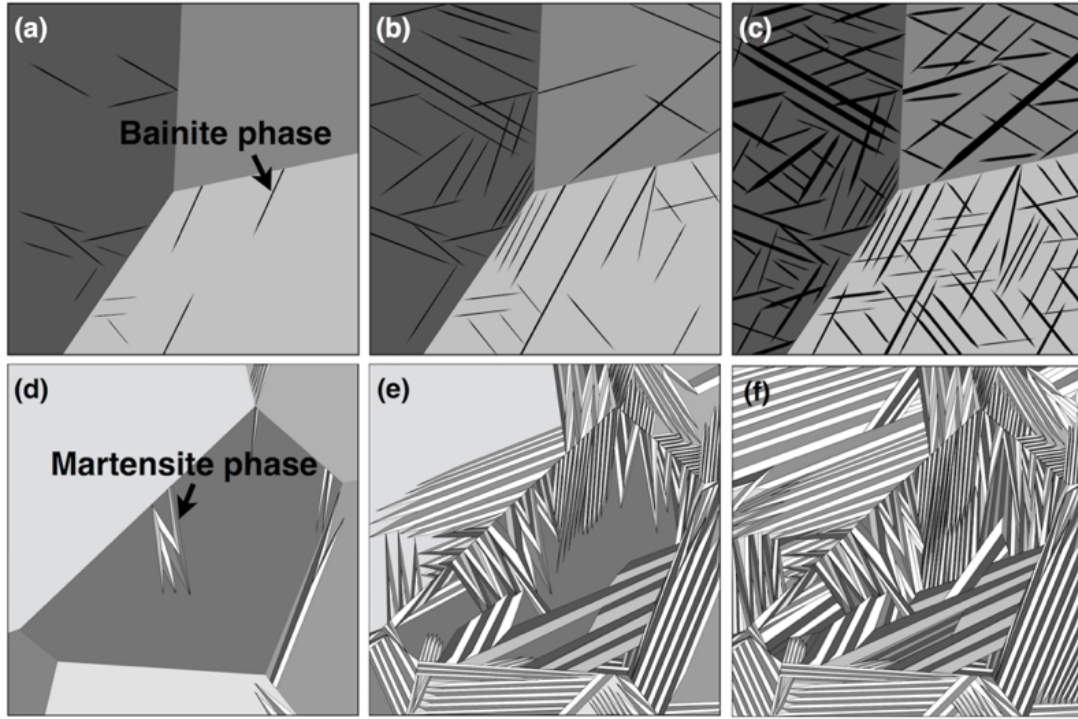


Fig. 2-10 バイナイトとマルテンサイトの変態様式の模式図。(a)-(c) バイナイト変態, (d)-(f) マルテンサイト変態。

2-4 小括

Cu-17Al-11Mn(at.%)合金におけるベイナイト変態挙動を明らかにすることを目的として、SEM 内加熱実験による動的観察を行った。観察条件や試料作製法を検討することによって、高い分解能とコントラストで観察を行うことが可能になった。観察の結果から、ベイナイトの成長様式および成長速度の測定を行った。また、同じ合金のマルテンサイト変態挙動を SEM 内冷却実験による動的観察によって行い、ベイナイトの成長様式との比較を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 電解研磨によって作製した試料を用いた場合には、表面酸化膜の影響で変態過程を捉えることが困難であったが、アルゴンイオン研磨を施すことでベイナイト変態過程の詳細な観察を行うことができた。
- (2) ベイナイトは結晶粒界で核生成する。最初のベイナイトが生成した後は、その周囲に導入された弾性歪を緩和するために粒内でもベイナイトが核生成する。
- (3) ベイナイトは変態の初期と後期で異なった成長様式を呈する。初期では長手方向へ成長する。後期では、厚さ方向への成長であり初期の成長に比べてその成長はゆるやかである。
- (4) ベイナイトの長手方向への長さの変化は加熱開始後の保持時間の平方根に比例することから、拡散律速であることが示唆される。
- (5) マルテンサイト変態では、マルテンサイト相が隣り合うようにして核生成し母相を埋めるようにして変態が進行するのに対して、ベイナイト変態では成長したベイナイト同士の隙間を埋めるようにして、他のベイナイトが生成しながら変態が進行する。
- (6) バルク試料における母相の結晶粒界などのマイクロ組織を把握した上で、上記のように核生成や成長挙動を観察できることから、変態挙動解明に SEM 内その場観察は有効な解析手法の一つである。

参考文献

- [1] M. Benke and V. Mertinger *J. Mater. Eng. Perform.*, **23**(9) (2014) pp. 2333-2338.
- [2] X. K. Meng, M. K. Kang, Y. Q. Yang and D. H. Liu, *Metall. Mat. Trans. A*, **25A** (1994) pp. 2601-2608.
- [3] Y. Q. Tang, D. H. Liu, X. K. Meng and M. K. Kang, *Metallurg. Trans. , A* **25A** (2014) pp. 2609-2614.
- [4] M. Kang, M. X. Zhang, M. Zhu, *Acta Mater.* , **53** (2006) pp. 2121-2129.
- [5] H. Jaksch, J. P. Martin *Fresenius J. Anal. Chem.* , **353** (1995) pp. 378-382.
- [6] 鈴木清一, 顕微鏡, **45**(3) (2010) pp. 166-172.
- [7] Y. Sutou, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma and K. Ishida, *Acta Mater.* , **57** (2009) pp. 5748-5758.
- [8] 清水健一, 三谷智明, 立花繁明, 幅崎浩樹, 軽金属, **56**(8) (2006) pp. 454-458.
- [9] 立花繁明, 顕微鏡, **43**(3) (2008) pp. 174-176.
- [10] R. B. Karbakhsh and M. Nishida, *Philos. Mag.* , **93** (2013) pp. 2279-2296.
- [11] Y. Soejima, S. Motomura, M. Mitsuhashi, M. Nishida, *Acta Mater.* , **103** (2016) pp. 352-160.
- [12] 田淵正幸, 丸川健三郎, 武沢和義, 日本金属学会誌, **60**(11) (1996) pp. 1058-1063.
- [13] 久保紘, 平賀賢一, 日本金属学会誌, **36** (1972) pp. 1245-1251.
- [14] T. Saburi and C. M. Wayman, *Acta Metall.* , **27** (1979) pp. 979-995.
- [15] K. Adachi, J. Perkins and C. M. Wayman, *Acta Metall.* , **36** (1988) pp. 1343-1364.

第3章 SEM-EBSD 法によるベイナイト相周囲の歪み解析

3-1 緒言

第2章のその場観察から、ベイナイト相の成長が拡散律速であることが示唆された。しかし、過去の研究からベイナイト変態には無拡散変態であるマルテンサイト変態と同様の特性も持つことが知られている。したがって、これまで拡散変態と無拡散変態双方を伴った変態機構が提案され長年論争が続けられてきており、その争点はそれぞれの変態がどのように寄与しているのかということに置かれてきた。

拡散変態ではランダムな原子の移動によって進行する一方で、無拡散変態では原子が協力的に移動することで進行する。したがって、ベイナイト変態に無拡散変態が含まれるのであれば、その変態過程には剪断変形が含まれるはずであり、その痕跡としてベイナイト相周囲には変態歪みが導入されることになる。

Marukawa らは、TEM 像中に現れるマルテンサイト相内の干渉縞が変態歪みに起因したものであることを明らかにし、その干渉縞を使ってベイナイト相の歪み解析を行った[1]。しかし、この解析は TEM を使ってなされたものであり、必然的にその観察対象は薄膜試料となる。つまり、試料を薄膜にする過程で内包されていた歪みが開放されるため、正確な歪み解析を行うことは困難である。

一般的な歪み解析手法を、空間分解能と歪み分解能について分類した図を Fig. 3-1 に示す。X 線回折や中性子回折を使った手法は、歪み分解能が 10^{-4} ~ 10^{-5} と高いものの、空間分解能が低いため試料の平均的な情報しか取得することができない[2]。

一方で SEM 像を使った画像相関法では、空間分解能は SEM の性能に依存しており、最近では nm オーダーの域に達しているが、その歪み分解能は数%と低く本研究を行う上では不向きである。TEM におけるナノビーム回折法や集束電子回

折法を用いる場合には、歪み分解能は $\sim 10^{-2}$ 程度であり、空間分解能も nm オーダーと比較的高い[3, 4]。しかし、TEM を使った解析を行うには試料を薄膜にするために試料作製過程が多く必要で、さらに前述したように薄膜化の過程で歪みが緩和されるという問題も生じる。

その一方で、最近 Wilkinson らによって SEM-EBSD 法を応用した歪み解析手法が Cross-correlation 法として開発されている[5]。この手法は、歪み分解能が $\sim 10^{-3}$ 程度で、空間分解能も nm オーダーであるため TEM を用いた手法と同等の歪み解析を、バルク試料に対して行うことが可能である。この手法は角度分解能が通常の EBSD 法に比べて 1 桁以上高いため、以降この手法を HR(High-angle resolution)-EBSD 法と呼ぶ。本章では HR-EBSD 法を用いて、ベイナイト相周囲の歪み解析を試みた。

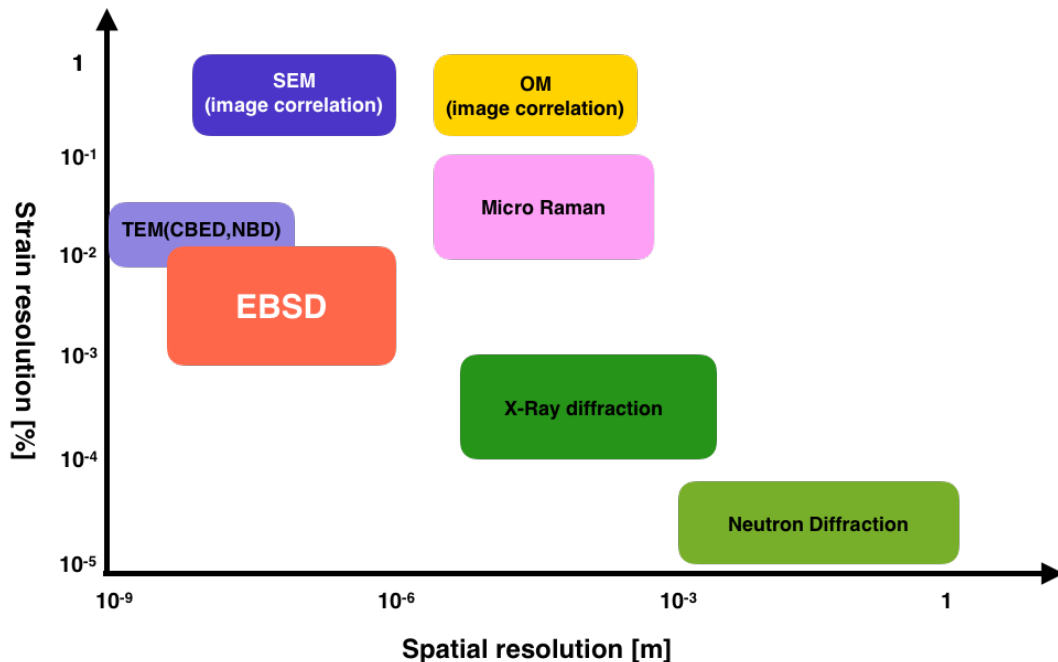


Fig. 3-1 歪み解析手法の空間分解能と歪み分解能に関する分類。

EBSD 法は電子線を試料に照射した際に、試料内部でから放出された後方散乱電子によって形成される菊池パターンが使用される。Fig. 3- 2に菊池パターンの発生原理を示す。測定時には、試料を 70°傾斜させ電子線を試料表面で走査させる。すると、試料の表面近傍で散乱された電子は Bragg の回折条件を満たした方向へ回折される。この回折は、回折面に垂直なコーンを形成し、そのコーンに挟まれた領域の電子線強度は相対的に小さくなるため、結果的に明暗明のパターンとなる。このようにして各結晶面から発生したコーンを、スクリーンで切り取ることで直線上のバンドとなり、菊池パターンとして検出される。

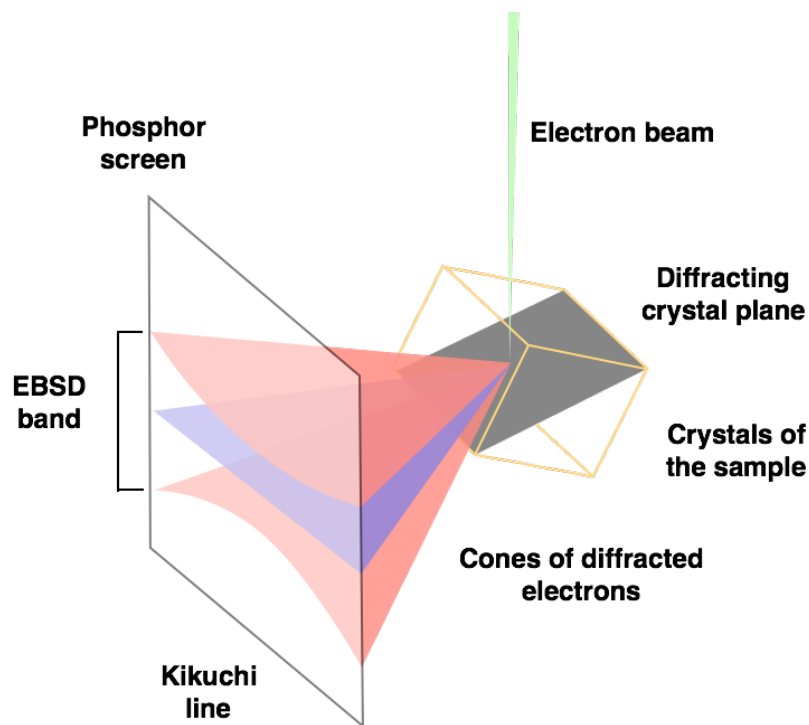


Fig. 3-2 EBSD パターンの発生原理。

Fig. 3-3 に EBSD 法による解析例を示す。この図は、オーステナイト系ステンレス鋼について逆極点図を色分けし、結晶粒ごとの方位に対応させてマッピングしたものである。このほかに、粒径分布や結晶粒毎の方位差などの解析に使用されている[6]。

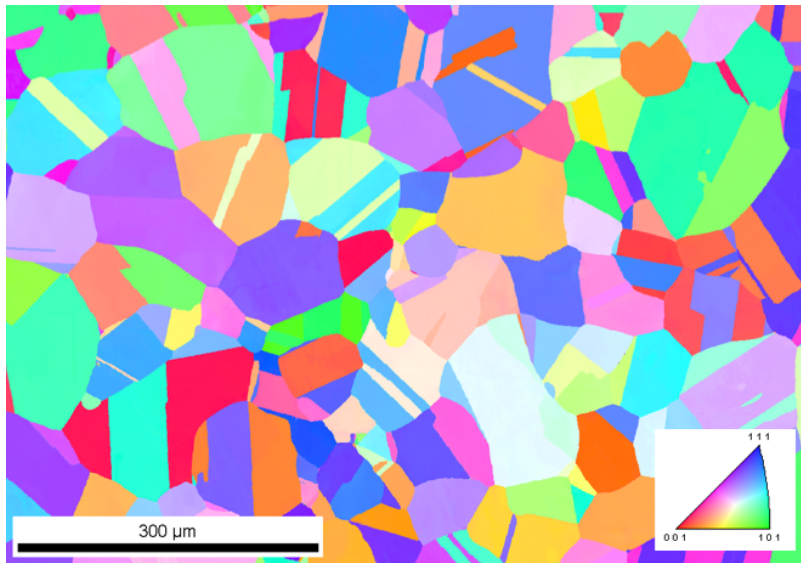


Fig. 3-3 オーステナイト系ステンレス鋼から取得した結晶方位分布図。

この EBSD 法で使用される菊池パターンは TEM の回折図形とは異なり、試料の実格子を投影したパターンであり、それぞれのバンドは結晶格子面をそのまま表している。したがって、結晶格子が歪むことによる格子変化は直接菊池パターンに現れるため、そのパターン変化を捉えることができれば、格子歪みを求めることが可能である。

例えば、結晶格子が歪んだ結果、格子面間隔が変化した場合には、バンド幅の変化となって現れる。しかし、仮に格子面間隔が 0.1 %変化した場合にスクリーンに投影される各バンド幅の変化は数 μm 程度でしかないため、高い精度で検出することは困難である。一方で、結晶格子が歪むと晶帯軸が傾き、その傾きはスクリーン上の各晶帯軸同士の相対的な位置の変化となって現れる。この変化量は、仮に 0.1%程度の歪みの場合は数十 μm 程度となり、格子面間隔の変化に比べると一桁程度大きく、歪みの無いパターンとの比較を行い、位置の差分を検出することで十分なパターン変化量として検出可能である。実際には Fig. 3-4 に示すように、無歪み点からの参照パターンと歪みが導入されたパターンを幾つかの領域に分割し、それぞれの領域内での変化量を画像相関によって検出することで、測定

点の結晶格子が無歪み点に比べてどのように歪んでいるのかを算出する。

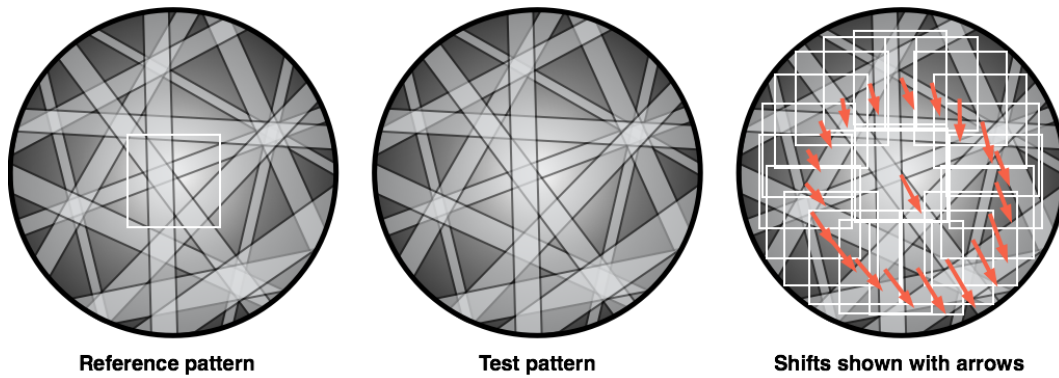


Fig. 3-4 Cross-Correlation 法の概略図。

このようにして検出した晶帯軸位置の変化量を結晶格子の x_1, x_2, x_3 軸それぞれの変化量として、連立方程式を解くことで各テンソルの歪み量および結晶格子の回転量として算出する。以後取り扱う各テンソルの歪みおよび格子回転を数学的に定義する。結晶格子の各軸の変位量を $\mathbf{u} = (u_1, u_2, u_3)$ とすると、歪み ε と格子回転量 ω は以下のように表すことができる。

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad \omega_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (1)$$

Fig. 3-5 に各テンソルの表記法について示す。 $\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{33}$ は図中に示す立方体の x_1, x_2, x_3 の各面に対する引張・圧縮成分を表し、 $\varepsilon_{12}, \varepsilon_{23}, \varepsilon_{31}$ は剪断成分を表す。また、各テンソルは対称成分であるから $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}, \varepsilon_{23} = \varepsilon_{32}, \varepsilon_{31} = \varepsilon_{13}$ である。格子回転および応力表記についても同様である。

次に応力の算出方法について述べる。上述の表記法に従って、結晶全体に加えられている応力テンソルは $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}, \sigma_{12}, \sigma_{13}, \sigma_{23}$ の 6 成分であり、これらの値はフックの法則に従って以下の等式を解くことで求められる。

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{21} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} \end{pmatrix} \quad (2)$$

ここで、 $C_{11} \sim C_{66}$ は弾性スティフネス定数であり、こらは以下の関係にある。

$$C_{ij} = C_{ji} \quad (3)$$

4 回対称性を持つ等方的な結晶系（ここでは立方晶）では(2)式は、以下のように表すことができる。

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{21} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} \end{pmatrix} \quad (4)$$

(4)式を解くことで、各応力テンソルが導かれる。

本章では、時効時間を変えて生成させたベイナイトに対して上記の SEM-EBSD 法を応用した歪み解析を適応し、変態に伴って母相に導入される歪みを調査した。

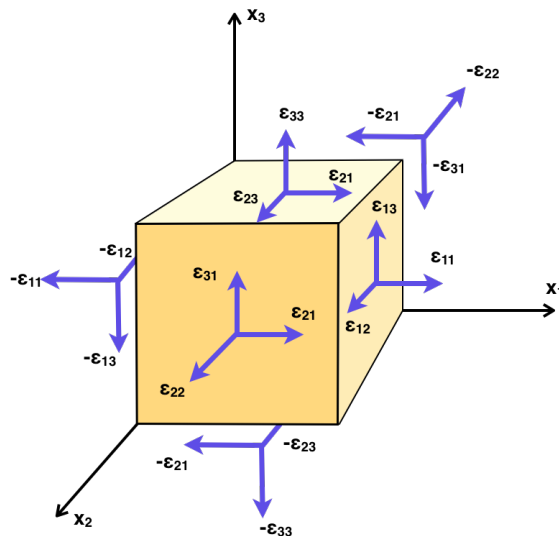


Fig. 3-5 歪みテンソル表記法。

3-2 実験方法

第2章と同様の溶体化処理を施した後、比較的孤立したベイナイトを観察するために大気中で 503 K-0.3, 0.6 ks 時効処理を行い、ベイナイトを生成させた。作製した試料を機械研磨、バフ研磨を行った後に、コロイダルシリカによる最終琢磨を行い機械研磨によって導入される加工歪みを除去した。さらに、観察直前に Ar イオン研磨によって僅かに残留した加工歪みと酸化膜を除去した。

Fig. 3-6 に実際の試料から取得した菊池パターンを示す。Fig. 6(a)はコロイダルシリカで研磨を終了した試料から、Fig. 3-6(b)は Ar イオンで最終研磨を行った試料から取得した菊池パターンである。Ar イオンの研磨条件は加速電圧 2 kV で研磨時間は 7.2 ks であり、パターンの取得条件は、加速電圧 20 kV、プローブ電流は 15 nA、カメラの露光時間は 1 s である。Fig. 3-6(a)の菊池パターンは試料表面の僅かな加工歪みと酸化膜によって、不鮮明でありスクリーン中央の輝度が高い領域でのみパターンが検出できている。その一方で、Fig. 3-6(b)では、加工歪みや酸化膜が除去されたことにより、パターンが明瞭となりスクリーン全体で検出できている。

観察装置には EBSD 検出器を装備した Carl Zeiss 社製 FE-SEM(Merlin)を使用し、解析ソフトには University of Oxford と Imperial College of London が共同で開発中の XEBSD を使用した[7]。応力成分計算に必要な弾性スティフネス定数は $C_{11} = 137.68$ 、 $C_{12} = 104.614$ 、 $C_{44} = 460.41$ を使用した[8]。

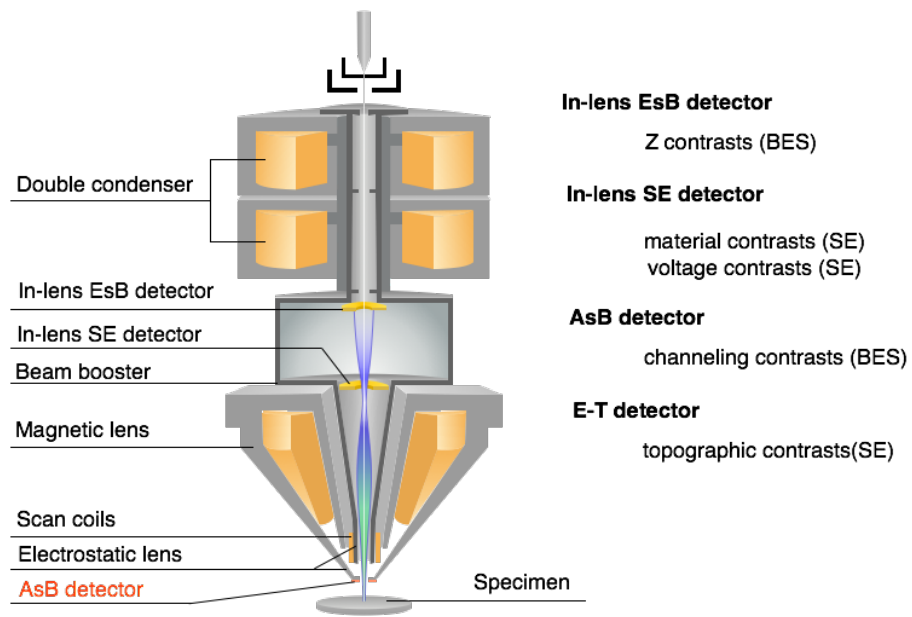
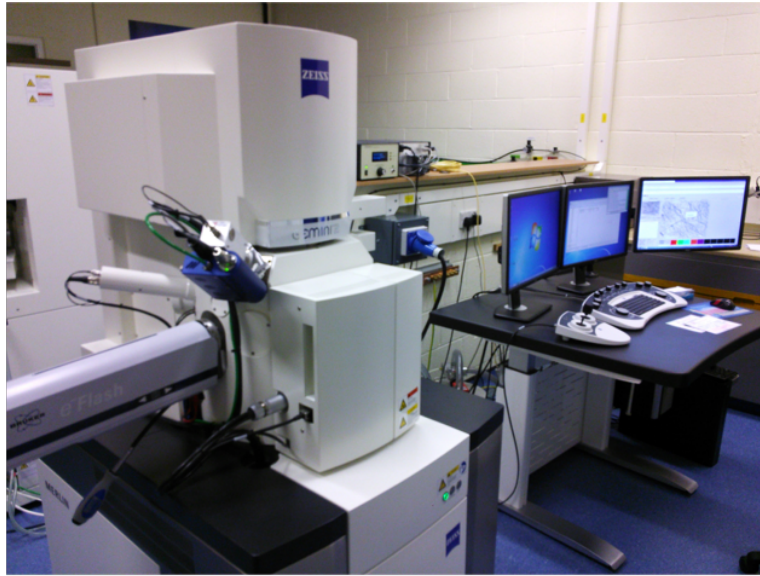


Fig. 3-7 (a) 実験に使用したFE-SEM (Carl Zeiss社製 Merlin)、
(b) アウトレンズ型減速系の光学系を採用した SEM カラムの概略図。

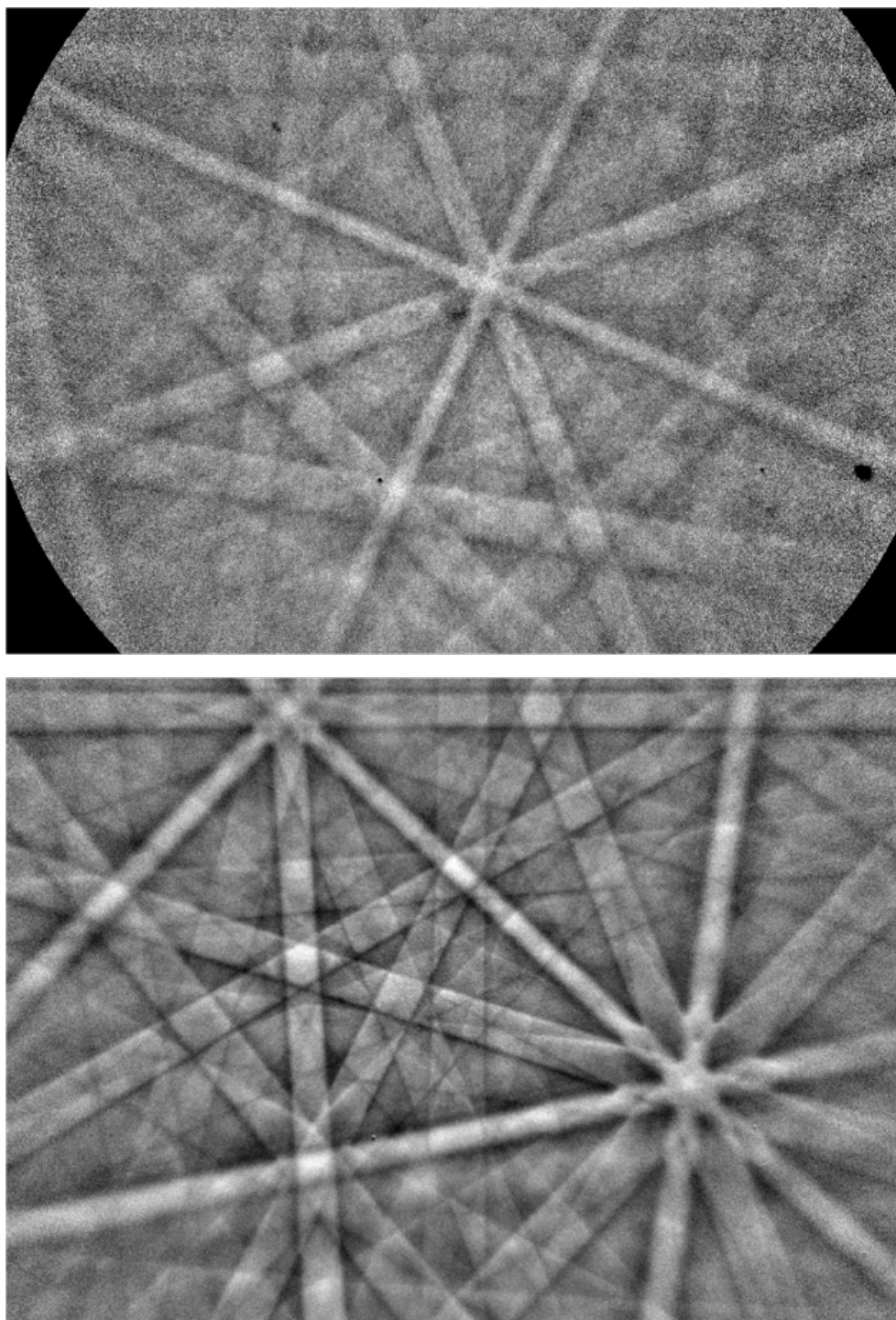


Fig. 3-6 Cu-Al-Mn 合金から取得した菊池パターン。(a) コロイダルシリカにより最終琢磨、(b) 最終琢磨後に低加速アルゴンイオンミリング。

3-3 結果と考察

3-3-1 SEM像を用いた歪み分布の観察

EBSDによる測定を行う前に、SEM観察による測定箇所を選定を行った。同時に、ベイナイト相周囲に歪みが導入されていることも確かめるため、観察には結晶方位の変化に敏感なチャネリングコントラストを強調することのできる、角度選択型反射電子 (AsB) 検出器を使用した。Fig. 3-7 に使用した FE-SEM の外観写真と検出器配置の概略図を示す。観察に使用した AsB 検出器は対物レンズ直下に設置された半導体検出器である。この検出器は、電子線の入射後に試料表面すれすれに放出された BSE 信号を選択的に取り込むことができる。このようにして放出された反射電子は結晶方位情報を持っている。

ここで、電子チャネリング効果について述べる。試料内に侵入した電子線は内部で多重散乱を起こし、動力的回折効果によっていくつかのブロッホ波成分に別れる。それぞれのブロッホ波は特定の結晶ポテンシャルに振幅の極大を持ち、その励起状態は関与する回折波の Bragg の回折条件からの励起誤差に大きく依存する。例えば、あるブロッホ波が強く励起されるような結晶方位から電子線を入射すると、入射電子は励起されたブロッホ波が存在する結晶ポテンシャル部分に集中して試料中を伝播する。

Fig. 3-8 にある結晶面を想定した場合の電子線の入射角度と BSE 信号強度の関係を定性的に説明した図を示す[9]。BSE 強度は Bragg 条件を満たす入射方位を境にして大きく変化しており、Bragg 条件より内角側では、回折を生じている原子面上を入射電子が主に局在して侵入するため、BSE 電子強度が高くなる。一方で、Bragg 条件よりも外角側では、入射電子は原子面間に局在するため、反射電子は大きく減少する。すなわち、チャネリングコントラストとは、回折条件からの励起誤差に強く依存したコントラスト、すなわち結晶方位差に敏感なコントラストであると言える。

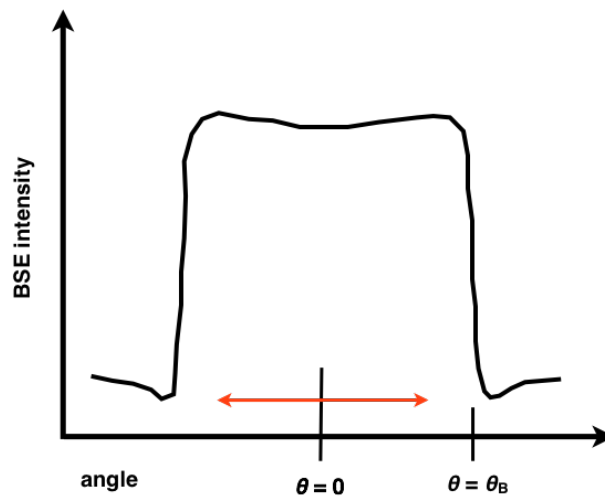


Fig. 3-8 電子線の入射角度と試料から放出される BSE の信号強度。

Fig. 3-9 に 503 K-0.3 ks 時効試料の SEM 観察結果を示す。Fig. 3-9 (a)は E-T 検出器で取得した SE 像、Fig. 3-9 (b)は AsB 検出器で取得した BSE 像、Fig. 3-9 (c)は Fig. 3-9 (b)内の拡大像である。半導体検出器の感度はシンチレータ型に比べて小さく、信号量を増やすために加速電圧は 8 kV に設定し、Working Distance(WD)は検出立体角が最大となる 4 mm で像取得を行った。いずれの像中にも観られるくぼみは、イオンミリングによって生じたアーティファクトである。後に示す歪み

解析結果において、このアーティファクトによる異常な値やエラーが検出されていないことから、歪み解析には影響はないと思われる。

Fig. 3-9 (a)の E-T SE 像では、凹凸を反映したコントラストのみが観察されており、ベイナイト相と母相との区別は出来ない。一方で、Fig. 3-9 (b)の AsB 像では結晶粒毎の方位差によるコントラストがついていることから、チャネリングコントラストによって結像されていることがわかる。また、粒内にはその場観察で観られたのと同様に、針状のベイナイトが観察されている。さらに、母相のコントラストが暗いのに対して、ベイナイト周囲に明るいコントラストが観察された。このコントラストが母相中の局所的な結晶方位変化に対応すると考えられる。

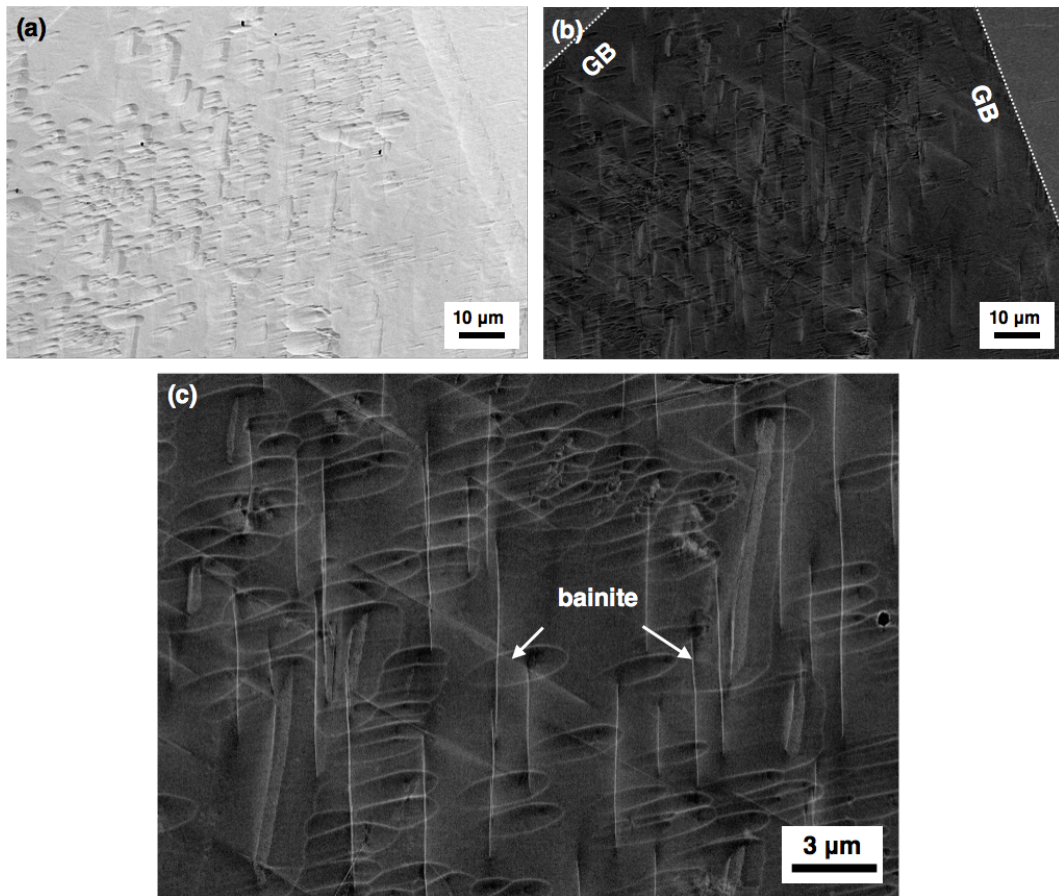


Fig. 3-9 503 K-0.3 ks 時効試料から取得した SEM 像、(a) ET-SE 像、(b) AsB 像、(c) (b)の拡大像。

次に、この明るいコントラストが結晶方位変化によるものであることを確かめるために、試料ステージを傾けながら AsB 像による観察を行った。Fig. 3-10 に 1°ずつ試料を傾斜させながら取得した AsB 像を示す。傾斜軸は、視野に対して水平方向である。まず、ベイナイトそのものに着目すると無傾斜の状態では 2 種類のバリエーションが明るく観察されているのに対して、正負いずれの方向に対しても 2°傾斜すると、視野中斜め方向に成長したベイナイトのコントラストが暗くなっている。これは水平方向に比べて、縦方向に近いベイナイトに対する電子線の入射角が大きく変化するためであると考えられる。一方で、母相内で観察される明るいコントラストは僅か 1°試料を傾斜しただけで観察されなくなることから、試料の凹凸に起因したものではなく、母相内の 1°以下の非常に小さな結晶方位のずれ、すなわち結晶格子の歪みや格子回転によって発生したコントラストであると推察される。したがって、同領域を測定領域とした。

3-3-2 HR-EBSD 法による弾性歪み解析

この領域について、前述したとおりの手法で菊池パターンの測定を行った。SEM の測定条件は加速電圧 20 kV、WD は 17 mm で EBSD 検出器の画像サイズは 1600 × 1200 pix、各測定点の露光時間は 1 s、菊池パターンの取得ステップは 100 nm である。Fig. 3-11 に測定点ごとの菊池パターンの明瞭さを表す、Image quality マップを示す。ベイナイト相は周囲の母相に比べて結晶構造の空間対称性が低く、パターンが不鮮明になることから、ベイナイト相と母相が分離して可視化できている。XEBSD での歪み解析時に引張・圧縮および剪断成分を明確にするため、矢印で示したように大部分のベイナイトが紙面に対して上下方向を向くように測定視野を設定した。

Fig. 3-12 に弾性歪み分布図を示す。各テンソル成分表示に使用する 1、2、3 軸も合わせて図中に示している。紙面上下方向ベイナイトの晶癖面は方向 2 に対して平行であるから、ベイナイト変態時に晶癖面で剪断変形が生じているとすると

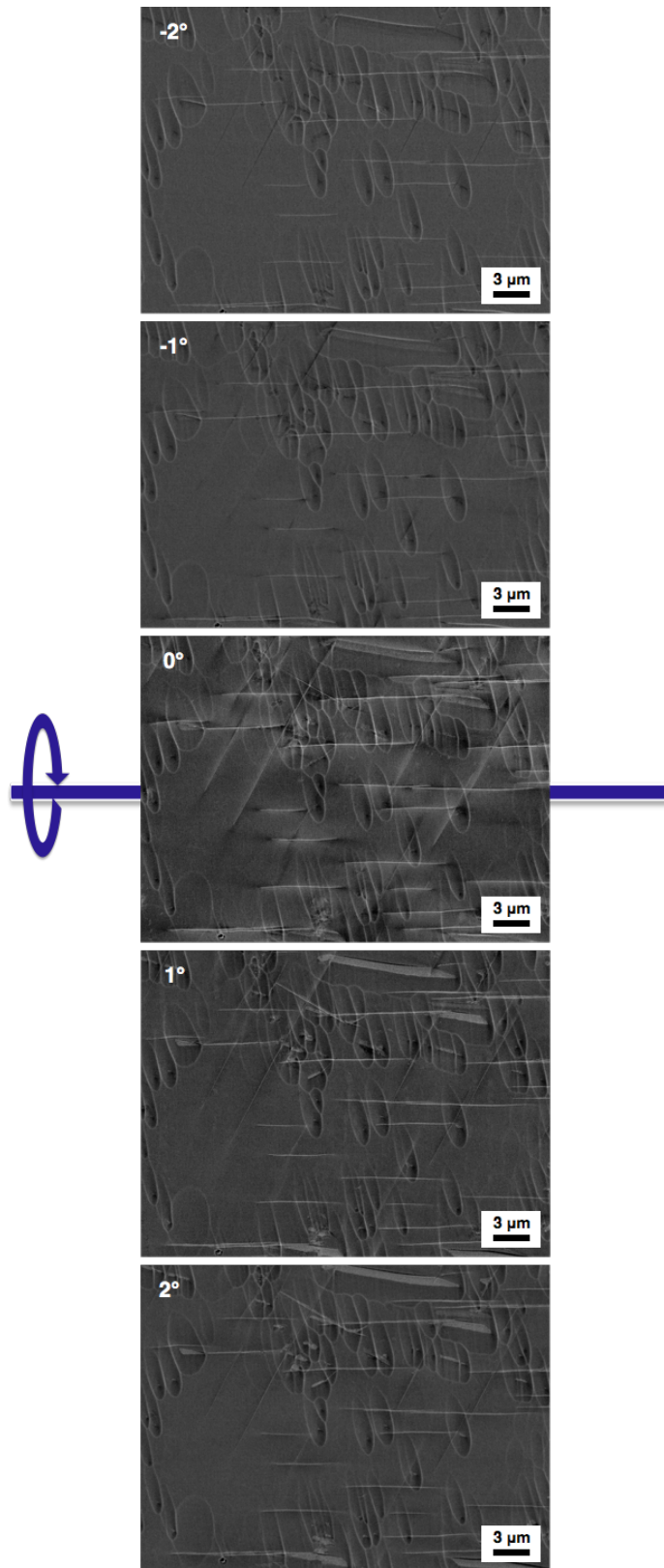


Fig. 3-10 Fig. 9 (c)と同一視野から試料ステージを1°ずつ傾斜させながら取得したAsB像。

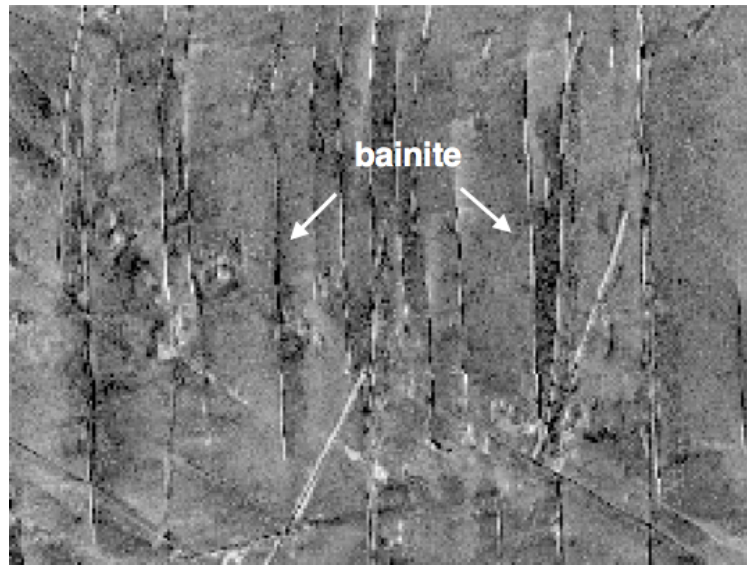


Fig. 3-11 503 K-0.3 ks 試料から取得した image quality map。

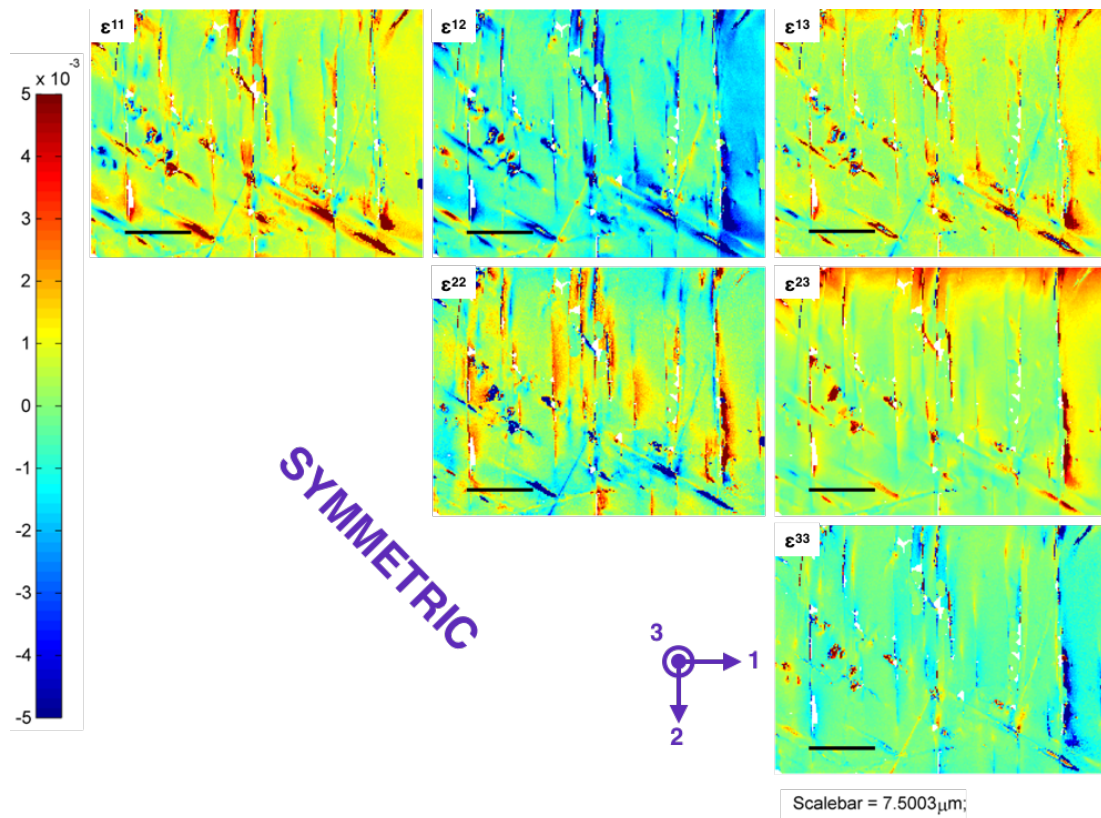


Fig. 3-12 503 K-0.3 ks 時効試料から取得した弾性歪み分布図。

その痕跡は、 ϵ_{12} 成分及び ϵ_{22} 成分に現れるはずである。

まず、 ϵ_{12} 成分を見ると紙面上下方向を向いているベイナイトの右側の領域が青くマッピングされている。これは、ベイナイトに対して上向きの剪断歪みが存在していることを示しており、その弾性歪み量は最大で0.5%程度である。

また、 ϵ_{22} 成分を見ると ϵ_{12} 成分で青くマッピングされていた領域が赤くマッピングされていることがわかる。 ϵ_{22} 成分は方向2に垂直な面に対する引張・圧縮成分を表しているため、この領域には紙面下方向への引張変形が生じていることになる。

仮にベイナイト変態時に晶癖面における剪断変形が生じているとすれば、上で述べたベイナイトの右側だけでなく、両側で歪みが測定されるはずであるが、今回の測定ではそのような傾向は見られなかった。これは、菊池パターン取得時にベイナイト相が試料内部で傾いており、電子線の入射方向に対して晶癖面が平行でないためと推察される。

次に、結晶格子回転成分の分布図を Fig. 3-13 に示す。先ほど歪み分布で述べたように剪断変形が生じているとすれば、その変形を緩和するための格子回転が起きているはずである。紙面に対して、上下方向の剪断変形を緩和する格子の回転方向は、方向1に垂直な面の方向3を軸とした回転であるため、 ω_{13} 成分に注目する。ここで、紙面に垂直方向を軸として右方向への回転を正に取っている。

先ほど、剪断歪みが存在していた領域は、 ω_{13} マップでは青くマッピングされている。したがって、Fig. 3-14 に示すように、この領域では左方向への回転が生じており、剪断歪みを緩和する向きに格子回転していることがわかる。

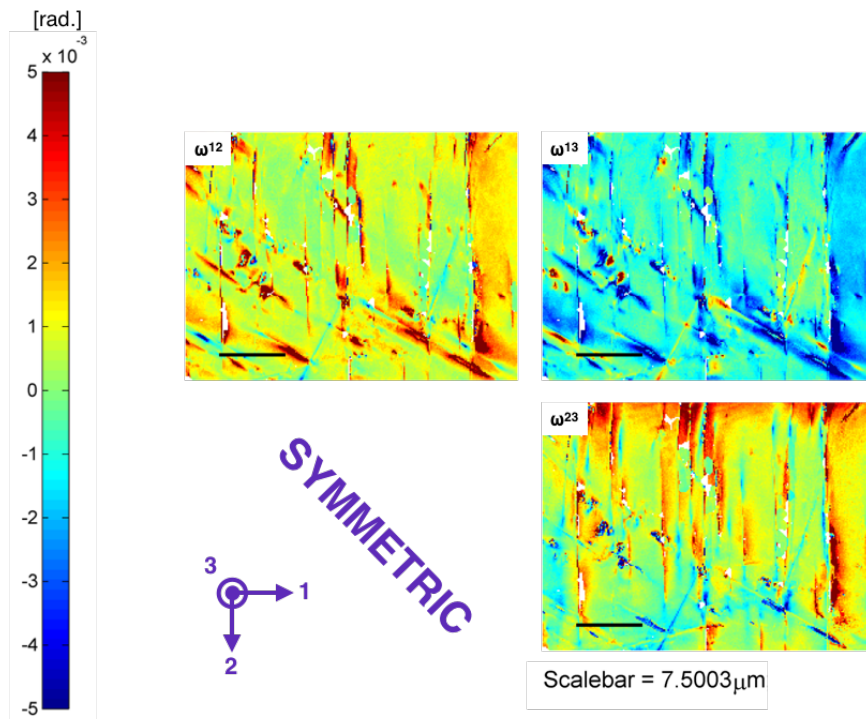


Fig. 3-13 503 K-0.3 ks 時効試料から取得した結晶格子回転量の分布図。

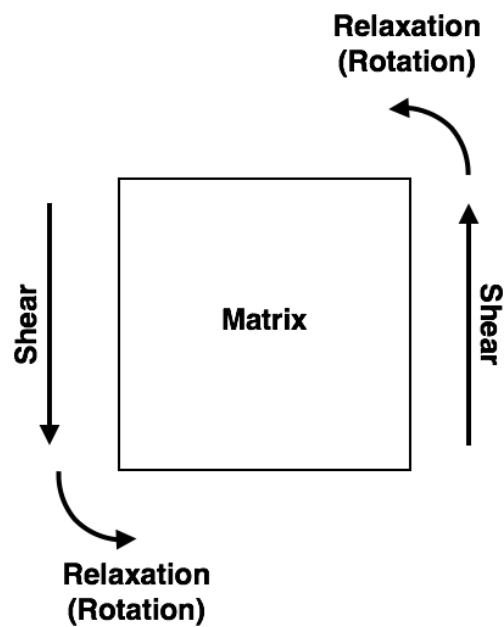


Fig. 3-14 剪断変形と歪み緩和のための回転方向。

最後に、応力分布を計算した結果を Fig. 3-15 に示す。ここで注目したいのは δ_{11} 成分である。この成分は、晶癖面に対して垂直な方向の応力を示している。この図中でベイナイト相の左側が赤く、右側が青くなっていることから、ベイナイト相は母相から圧縮応力を受けていることになり、その応力の最大値は 1.0 GPa 程である。仮にこのような晶癖面に対する応力がはたらいているとすると、それは第 5 章で述べる拡散の駆動力になる可能性が考えられる。

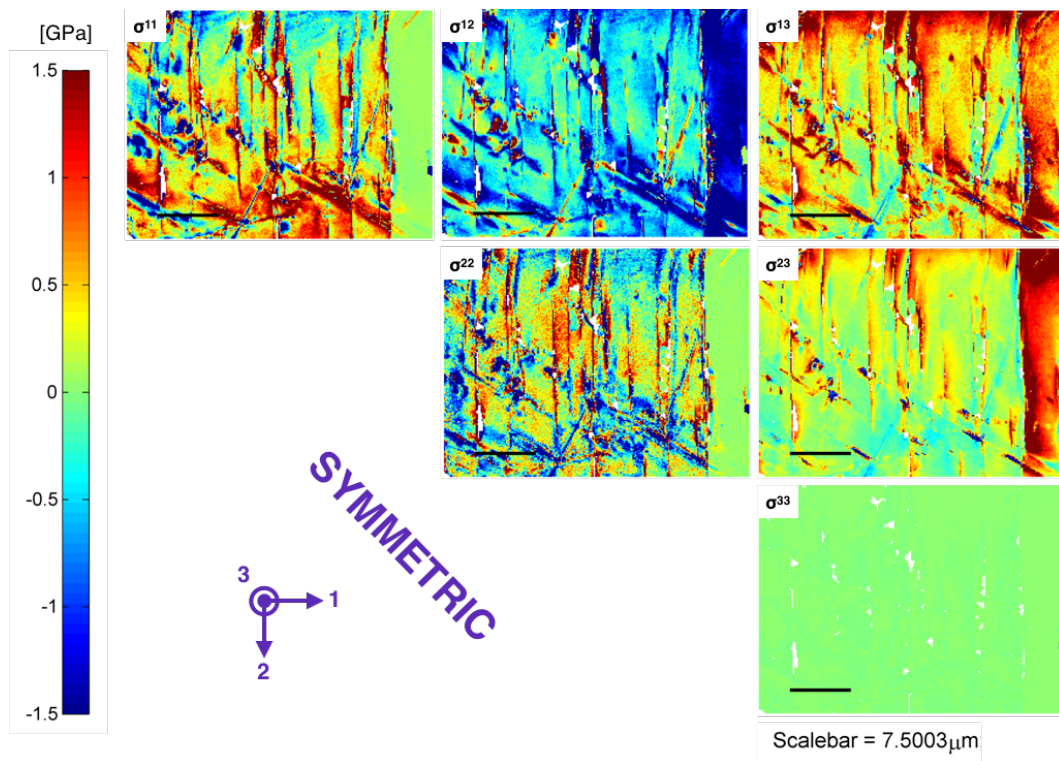


Fig. 3-15 503 K-0.3 ks 時効試料から取得した応力分布図。

3-3-3 時効 時間経過による歪み分布の変化

次に時効時間経過による、歪み分布の変化を調べるために 503 K-0.6 ks 時効試料について同様の歪み解析を行った。今回の測定でも、視野中の大部分のベイナイト相が上下方向を向くように視野を調整した。

Fig. 3-16 に 503 K-0.6 ks 時効試料の弾性歪み分布図を示す。0.3 ks 時効試料の場合と同様に剪断成分に注目する。視野中にベイナイトの数が増えていることと、斜め方向を向いたベイナイトも多く含まれるため、単純な比較は難しいが、 ϵ_{12} 成分において破線部内のベイナイトは左側が赤く、右側が青くマッピングされている。これは、ベイナイトの晶癖面に剪断変形がはたらいっていることを示し、その残留歪み量は最大で 0.5 %程で 0.3 ks 時効試料の場合と変わっていない。

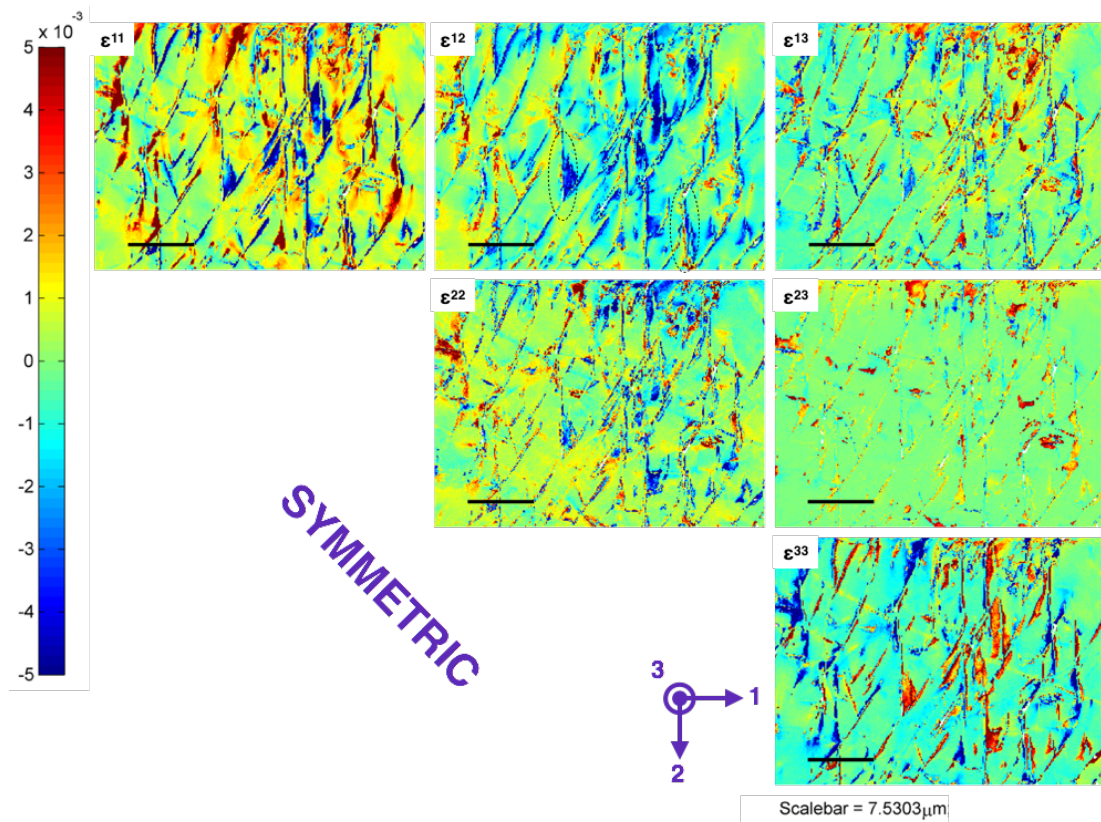


Fig. 3-16 503 K-0.6 ks 時効試料から取得した弾性ひずみ分布図。

次に格子回転成分について述べる。Fig. 3-17 に結晶格子回転成分の分布図を示す。Fig. 3-13 の場合と同様に ω_{13} 成分に注目する。0.3 ks 時効試料では晶癖面付近で局所的に格子回転が生じていたのに対して、0.6 ks 時効試料では周囲の母相の大部分で 5 rad.程度の格子回転が生じており、回転方向は 0.3 ks 時効試料の場合と同様に、剪断変形を緩和する方向へ回転していることがわかる。残留している弾性歪みの大きさに差があまりないのに対して、回転成分が広く分布するようになったことから、時効時間経過によって次々に生成したベイナイト相周囲の弾性歪みを母相の格子回転によって緩和していると考えられる。この結果は Miyamoto らがレンズマルテンサイトの歪み解析について報告した結果と類似した結果であり [10]、ベイナイト変態初期の過程で、剪断変形が含まれることを示している。

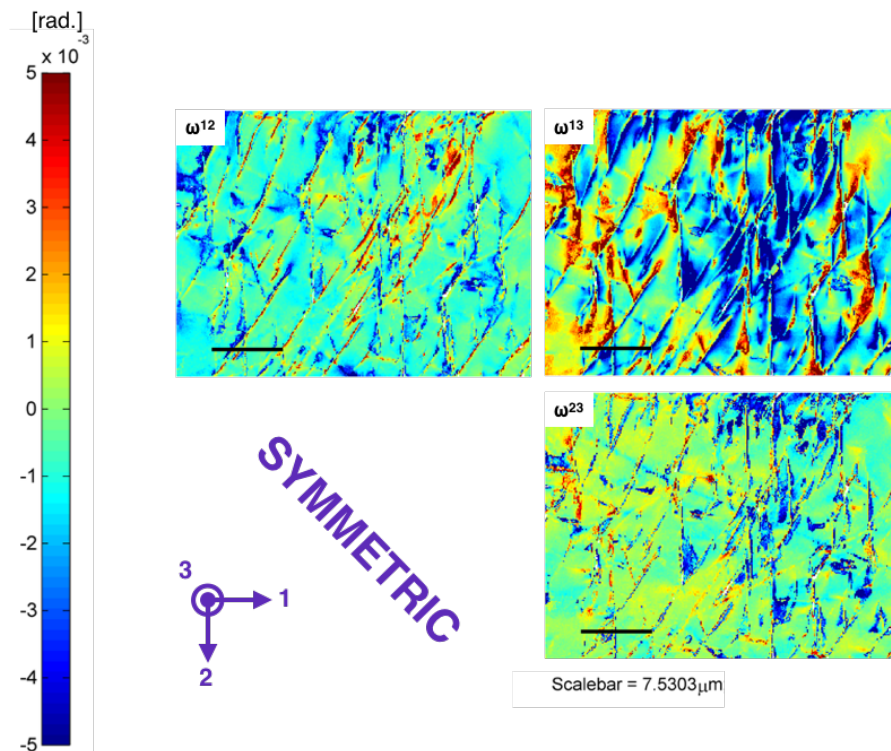


Fig. 3-17 503 K-0.6 ks 時効試料から取得した結晶格子回転量分布図。

3-4 小括

本章では時効時間を変えて生成させたベイナイトに対して SEM-EBSD 法を応用した歪み解析を適応し、変態に伴って母相に導入される歪みを調査し、以下の結果を得た。

- (1) ベイナイト変態の初期過程に相当する 503 K-0.3 ks 時効試料において、母相中で晶癖面に沿った剪断歪みが残留し、その最大歪み量は 0.5 %程度である。
- (2) 剪断変形を緩和する方向へ母相の格子が回転し、最大回転量は 5 rad.程度である。
- (3) 晶癖面には面に垂直方向に 1.0 GPa 程度の圧縮応力がはたらく。
- (4) 0.3 ks 時効試料では格子回転領域は、晶癖面付近の局所領域であったが、0.6 ks 時効試料では、母相の広い領域で格子回転が生じる。

参考文献

- [1] K. Marukawa and M. Tabuchi, *Mater. Trans.*, **44**(9) (2003) pp. 1774-1782.
- [2] S. Tanaka, C. C. Umbach, Q. Shen, J. M. Blakely, *Thin Solid Films*, **343-344** (1999) pp. 365-369.
- [3] K. Usuda, T. Numataa, T. Irisawa, N. Hirashita, S. Takagi, *Mater. Sci. Eng. B*, **124-125** (2005) pp. 143-147.
- [4] F. Houdelliera, D. Jacobb, M. J. Casanovea, C. Roucau, *Ultramicroscopy*, **108** (2008) pp. 295-301.
- [5] A. Wilkinson: *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, Kluwer New York, Academic/Plenum Publishers, (2000) pp. 231.
- [6] 鈴木清一, エレクトロニクス実装学会誌, **13**(6) (2010) pp. 469-474.
- [7] T. B. Britton, A. J. Wilkinson, *Ultramicroscopy*, **114** (2012) pp. 82-95.
- [8] D. P. Rai, R. K. Thapa, *J. Alloy. Compd.* **612** (214) pp. 355-360.
- [9] A. J. Wilkinson, P. B. Hirsch, *Micron*, **28**(4) (1997) pp. 279-308.

[10] G. Miyamoto, A. Shibata, T. Maki, T. Furuhashi, *Acta Mater.*, 57 (2009), pp. 1120-1131.

第4章 FIB-SEM シリアルセクションング法によるベイナイト相の 3次元形態観察

4-1 緒言

第2章では、Cu-Al-Mn合金のベイナイトの生成と成長様式を理解するために、SEMによるその場観察を行った。その結果、ベイナイト相は結晶粒界付近で優先的に核生成し、二次元的には針状の形態であることがわかった。しかし、その場観察の結果では、二次元的な表面の観察であったため、時効時間や時効温度を変化させた場合のベイナイト相の三次元的な形態に加えて、ベイナイト同士の空間的な配置や結晶粒界とベイナイトの位置関係などは明確にできていない。

Cu-Al-Mn合金を含む貴金属基合金におけるベイナイト相の形態については、過去に多くの観察が行われており、種々の形態が報告されている。GarwoodはCu-Zn合金におけるベイナイトをOMで観察し、その形態をロッド状または針状と述べている[1]。同様にTakezawaらは、OM観察から同合金のベイナイトについて板状であると述べている[2]。第2章で述べたSEM内その場観察では、針状の形態であると述べた。このように、報告されているベイナイトの形態は様々である。その原因は、これまでのベイナイトに関する形態観察が、いずれもTEMやSEM、OMを用いた二次元観察によるものだからである。ベイナイトの真の形態を調査するためには、三次元観察が必要である。

材料研究における三次元形態解析手法には、(S)TEMを用いた電子線トモグラフィ[3]や三次元アトムプローブ[4]、X線CT[5]などがあり、観察対象の大きさや必要とされる空間分解能によって使い分けられている。今回のベイナイトの組織観察には、集束イオンビーム(FIB)とSEMを組み合わせたFIB-SEMを用いたシリアルセクションング法が適している。

Fig. 4-1 に一般的な FIB-SEM の配置とシリアルセクションング法の概略図を

示す。FIB-SEM は、SEM に対して FIB が 60°前後の角度で配置されており、FIB と SEM それぞれで同一箇所を観察するのに適した配置になっている。

シリアルセクション法では、Ga イオンビームによる試料研削と SEM による二次元像取得を繰り返し、得られた連続組織像を三次元像としてコンピュータ内で再構築する手法である。本手法では、二次元平面での空間分解能は SEM の電子線プローブ径と試料内での電子線の拡がり、奥行き方向の空間分解能は電子線の試料への侵入深さで決まる。そのため、高い空間分解能で三次元再構築を行うためには、低加速電圧を用いた高空間分解能観察が必要となる。近年、三次元再構築に要求される高品質の SEM 像を取得できるようになっていることから、FIB-SEM によるシリアルセクション法を用いた、材料の三次元構造解析に関する様々な報告がなされている[6-8]。

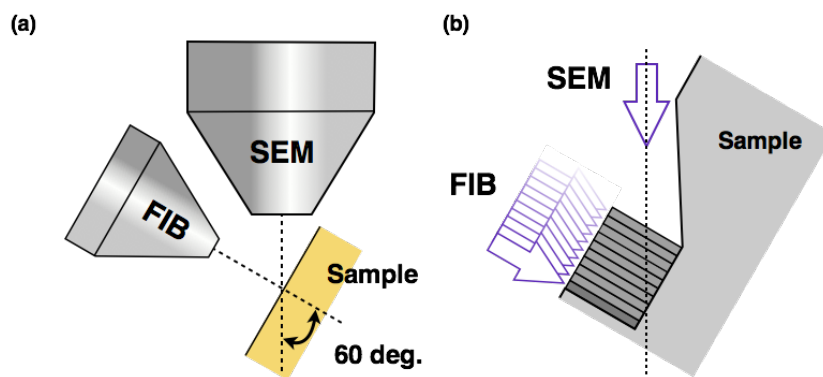


Fig. 4-1 (a)一般的な FIB-SEM の配置の模式図。 (b)FIB-SEM によるシリアルセクション法の概略図。

FIB-SEM は、元来 TEM 試料作製を目的に開発されており、シリアルセクションを行う際には、FIB と SEM の配置は理想的ではない：SEM 像取得の際に、視野中での高低差に由来したコントラストが生じ、組織そのものに由来する像コントラストが低下してしまう。また、研削を繰り返す過程で、視野のズレが生じる上に、三次元再構築前に傾斜による像の歪みを補正する必要も出てくる。

このようなシリアルセクション法に対する諸問題を解決するために、我々は、SEM と FIB を直交に配置した装置を導入した[9]。以下に、直交配置型 FIB-SEM の特徴を示す。Fig. 4-2 (a)に装置における FIB と SEM の配置図、(b)に本装置を用いたシリアルセクション法の概略図を示す。Fig. 4-2 (a)に示すように、この装置は SEM と FIB が直交して配置されている。そのため、視野中の高低差によるコントラストが生じず、材料組織を高いコントラストで可視化することができる。また、Fig. 4-2 (b)に示すように連続研削時の視野ズレが無く、取得した SEM 像の歪みを補正する必要もない。さらに、短い動作距離(WD)で高い空間分解能での観察が可能であり、エネルギー分散 X 線分光(EDS)や電子線後方散乱回折(EBSD)などの種々の分析装置も同一装置内で使用することが可能で

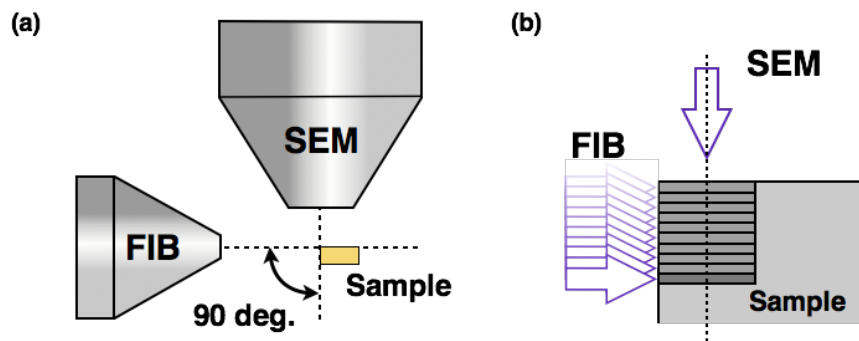


Fig. 4-1 (a)一般的な FIB-SEM の配置の模式図。 (b)FIB-SEM によるシリアルセクション法の概略図。

ある。

本章では、Cu-Al-Mn 合金におけるベイナイト相の三次元形態を、直交配置型 FIB-SEM による三次元構造解析によって明らかにすることを目的とした。

その目的のために、三次元再構築に適したコントラストを得ることのできる SEM の検出器や加速電圧を検討した上で、時効時間および時効温度の異なる試料を観察し、変態過程におけるベイナイトの形態や三次元的な配置を調査した。

4-2 実験方法

実験には、アルゴン雰囲気中で誘導溶解法によって作製した Cu-17at%Al-11at%Mn 合金を用いた。作製したインゴットを 1073 K で熱間圧延した。このようにして得られたインゴットを $4 \times 4 \times 2$ mm のサイズに切り出し、真空中で 1173 K-0.90 ks 間の溶体化熱処理を施した後に、氷水中に焼入れた。溶体化熱処理後、大気中にて 503 K でそれぞれ 0.3、0.6、1.2、1.8、2.7 ks 間時効したものと、573 K で 0.9 ks 間時効したものを準備した。このようにして準備した試料を 85% H_3PO_4 溶液で電解研磨を行い観察試料とした。観察装置には直交配置型 FIB-SEM (HITACHI High-Tech Science 社製 SMF-1000) を使用し、SEM 像取得後の三次元再構築には、フリーソフトの IMOD[10]および Image J[11]を使用した。

4-3 結果と考察

4-3-1 連続 SEM 像取得条件の検討

実際に各試料の SEM 像を取得する前に、SEM 像の観察条件を検討した。第 2 章ではベイナイト変態に伴う表面起伏を観察するために、試料室内の二次電子検出器を、第 3 章ではベイナイト周囲の歪み場を観察するために、試料室内の反射電子検出器を使用した。今回の観察では、FIB 研削によって試料表面が平坦になり、なおかつ試料最表面からの情報で像構築を行うため、同じ検出器は使用できない。そこで、ベイナイトの観察のためには、試料の最表面を構造の違いによるコントラストで観察することを考える。

本装置では試料室内に二次電子(SE)検出器、鏡筒内には環状 SE 検出器と環状反射電子(BSE)検出器が設置されており、加速電圧は 0.1 ~ 30 kV まで変えることが可能である。そこで、三次元再構築に最適な SEM 像取得条件を検討するために、加速電圧と検出器を変えて SEM 像取得を行った。

まず、加速電圧の検討結果を示す。検討した加速電圧は、シリアルセクションニ

ングの際に奥行き方向の空間分解能低下を防ぐため 0.5 および 1.0 kV とし、検出器には環状 SE 検出器を使用した。母相とベイナイト相それぞれが独立したコントラストで観察する必要があるため、観察試料には母相とベイナイト相の二相を同時に観察可能であると推察される 0.6 ks 時効試料を使用した。

Fig. 4-3 (a)-(d)に同一視野で、加速電圧を変えて取得した二次電子像を示す。Fig. 4-3 (a),(b)はそれぞれ加速電圧 1.0 kV,0.5kV で取得した SEM-SE 像、Fig. 4-3 (c), (d)はそれぞれ(a), (b)中の点線部の拡大像である。これらの像は、FIB による研削によって作製した平坦な表面から取得した像であるため、像中に観られるコントラストに凹凸情報は含まれておらず、組成情報または結晶方位情報から成るコントラストである。また、コンタミネーションによる試料汚染を避けるために、像取得前にそれぞれ FIB による表面洗浄を行った。

明るい線状のコントラストがベイナイト相である。母相中に観られる濃淡のコントラストについては後で言及する。Fig. 4-3 (a), (b)いずれの像でも、ベイナイト相と母相は分離して可視化できている。しかし、Fig. 4-3 (b)が (a)よりコントラストが高い。また、Fig. 4-3 (c), (d)の拡大像を比較すると、(c)はベイナイト相と母相の界面が不明瞭であるため、ベイナイト相の三次元再構築を行う際に精度が落ちる。一方で、(d)はベイナイト相と母相との界面が明瞭に可視化できている。これは、加速電圧が 1 kV の場合には、電子線の試料中での拡がりによってベイナイト相と母相それぞれからの信号が重なるためである。一方で、加速電圧が 0.5 kV の場合では、電子線の拡がり小さくなることで実質的な空間分解能が向上する。以上の理由で、加速電圧は 0.5 kV を選択した。

次に、検出器の検討を行った。Fig. 4-4 (a)-(d)に同一視野から異なる検出器を使用して取得した SEM 像を示す。(a)は試料室内の SE 検出器で取得した SE 像、(b)は鏡筒内の二次電子検出器で取得した二次電子像、Fig. 3 (c)は鏡筒内の反射電子検出器で取得した反射電子像、(d)は 2 つの検出器を 1:1 の比率で併用して取得し

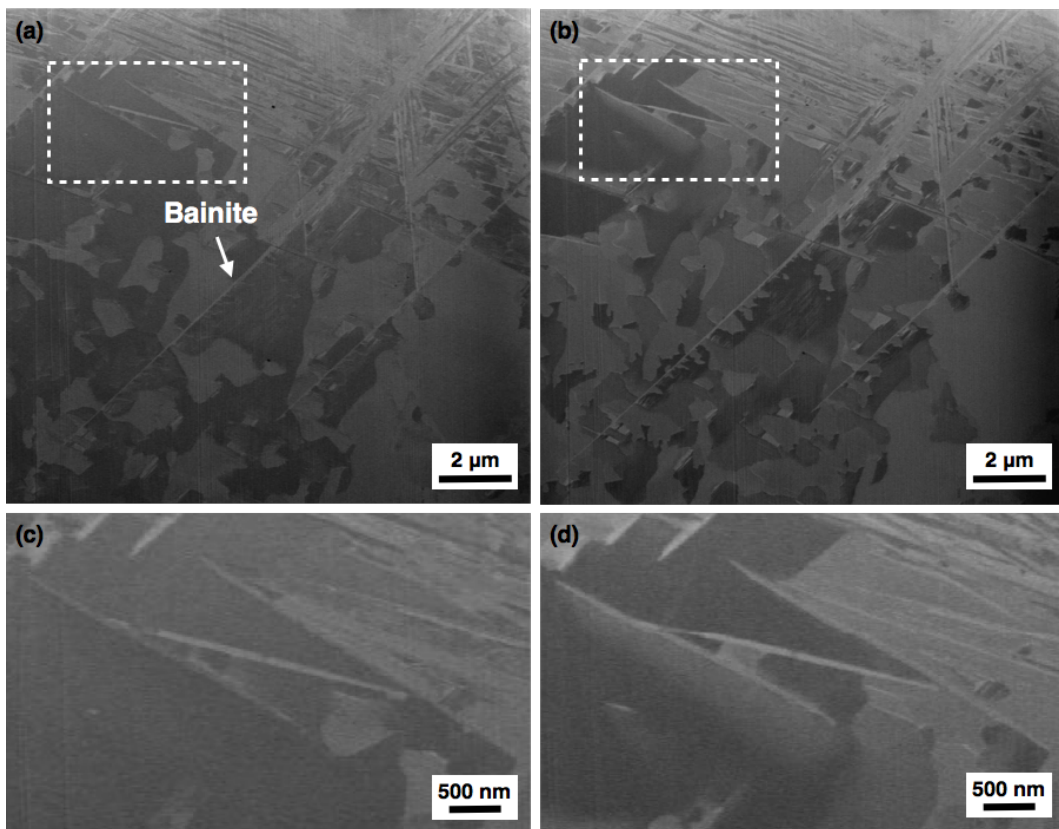


Fig. 4-3 加速電圧を変えて 503 K-0.6 ks 時効試料から取得した二次電子像。
(a) 加速電圧 1 kV で取得した二次電子像、(b) 加速電圧 0.5 kV で取得した二次電子像、(c) (a)の破線部内の拡大像、(d) (b)の破線部内の拡大像。

た混合像である。いずれの像も加速電圧 0.5 kV で取得した。本装置の鏡筒内の反射電子検出器は検出面下部に負の Grid 電圧をかけることで二次電子を排除し、BSE を選択的に取得できるようになっている。検討時には、0.5kV のエネルギーを持った入射電子に対して、0.3 kV の Grid 電圧で像取得を行った。また、Fig. 4-3 の場合と同様に、像取得毎に FIB による表面洗浄を行った。

この視野では、中央の結晶粒界を挟んで視野中に二つの結晶が観られ、それぞれの粒内には明るいコントラストで針状のベイナイト相が観察されている。Fig. 4-4 (a)-(d)いずれの像でもベイナイト相は可視化できているため、どの検出器を用いても三次元再構築は可能であるが、(a)の二次電子像は SN 比が悪く三次元再構築には不向きである。(b)の二次電子像は、高いコントラストを有した二次電子像が得られている。しかし像上部に試料端部があるため、エッジ効果によりコントラストが明るくなっており、コントラストのみから三次元再構築を行う際に障害になる。また、(c)の反射電子像は3つの像中で最もコントラストが高いが、S/N 比が低くピクセル毎のコントラストがばらついている。このようなばらつきは、三次元再構築を行う際に悪影響を及ぼす。一方で、(d)の混合像では上述したようなエッジ効果の影響は小さく、S/N 比も比較的良いため、鏡筒内の二次電子検出器と反射電子検出器を併用する方法を採用した。

4-3-2 時効時間を変化させた試料の組織変化

時効時間を変えて観察した結果を SEM 内その場加熱実験の結果と比較する。Fig. 4-5 (a)-(f)に 503 K, 0.3-2.7 ks 時効試料の観察結果を示す。それぞれの時効時間は (a)は 0.3 ks、(b)は 0.6 ks、(c)は 0.9 ks、(d)は 1.2 ks、(e)は 1.8 ks、(f)は 2.7 ks である。ベイナイト相は結晶粒界付近で優先的に生成することが、SEM 内その場加熱実験によって明らかになっているため、結晶粒界が含まれるように観察領域を設定した[11]。

Fig. 4-5 (a)中で、矢印で示した明るいコントラストを呈す針状の組織がベイナ

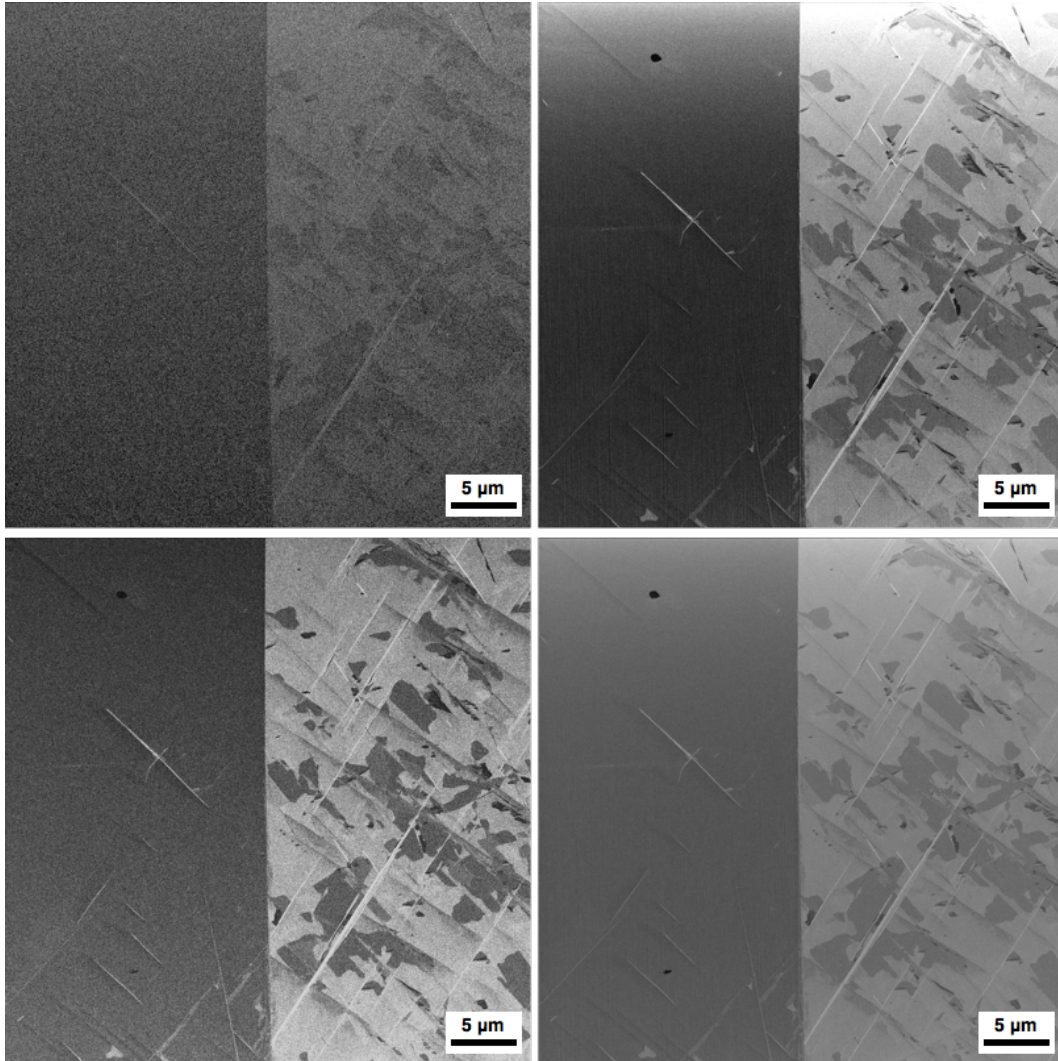


Fig. 4-4 検出器を変えて 503 K-0.6 ks 時効試料から取得した SEM 像。(a) 試料室内の二次電子検出器、(b) 鏡筒内の二次電子検出器、(c) 鏡筒内の反射電子検出器、(d) 鏡筒内の二次電子検出器と反射電子検出器の併用。

イト相である。0.3 ks 時効試料ではベイナイト相は非常に小さく、粒内での密度も小さい。(b)の 0.6 ks 時効試料では、ベイナイト相は長軸方向へ成長し、粒内密度も高くなる。

(c)および(d)の 1.2, 1.5 ks 時効試料では、時効時間の経過に伴って 2 次元像上でのベイナイト相の密度は高くなっているものの、それぞれのベイナイト相の形態は依然として幅が約 100 nm 程度の針状組織である。さらに時効時間が長くなった(e)の 1.8 ks 時効試料では、視野中右側の結晶粒内におけるベイナイト相の厚みが増しており、(f)の 2.7 ks 時効試料では最大で約 1 μm 程の厚みを持った組織となっている。

このような時効時間の経過によって、ベイナイト相が初期段階では長手方向へ成長した後に短軸方向へ成長する、変態過程は SEM 内その場加熱実験に観察結果と一致している[12]。ただし、これらの結果は二次元情報であるため、次にこれらの領域から取得した連続 SEM 像から三次元再構築を行い、結果の比較を行った。

4-3-3 ベイナイト相の三次元形態

Fig. 4-5に示したそれぞれの視野で、FIBによる研削とSEM観察を繰り返し、連続SEM像を取得した。その後、これらの連続SEM像からベイナイト相の三次元再構築を試みた。取得したSEM像はサイズが40 μm ×40 μm であり、一辺が1000 pixel、1 pixelが40 nmである。FIBによる加工は80 nmの間隔で行った。ベイナイト相の三次元形態を抽出する際には、取得した像のコントラストのみを使用し、画像演算等は行っていない。

ここでは組織変化が顕著であった0.6、0.9、1.2、1.8 ks時効試料の三次元再構築結果について述べる。

Fig. 4-6 (a), (b)に0.6 ks時効試料の三次元再構築結果を示す。Fig. 4-6 (a)は連続SEM像を積層させた三次元像、(b)は像コントラストからベイナイト相を抽出した

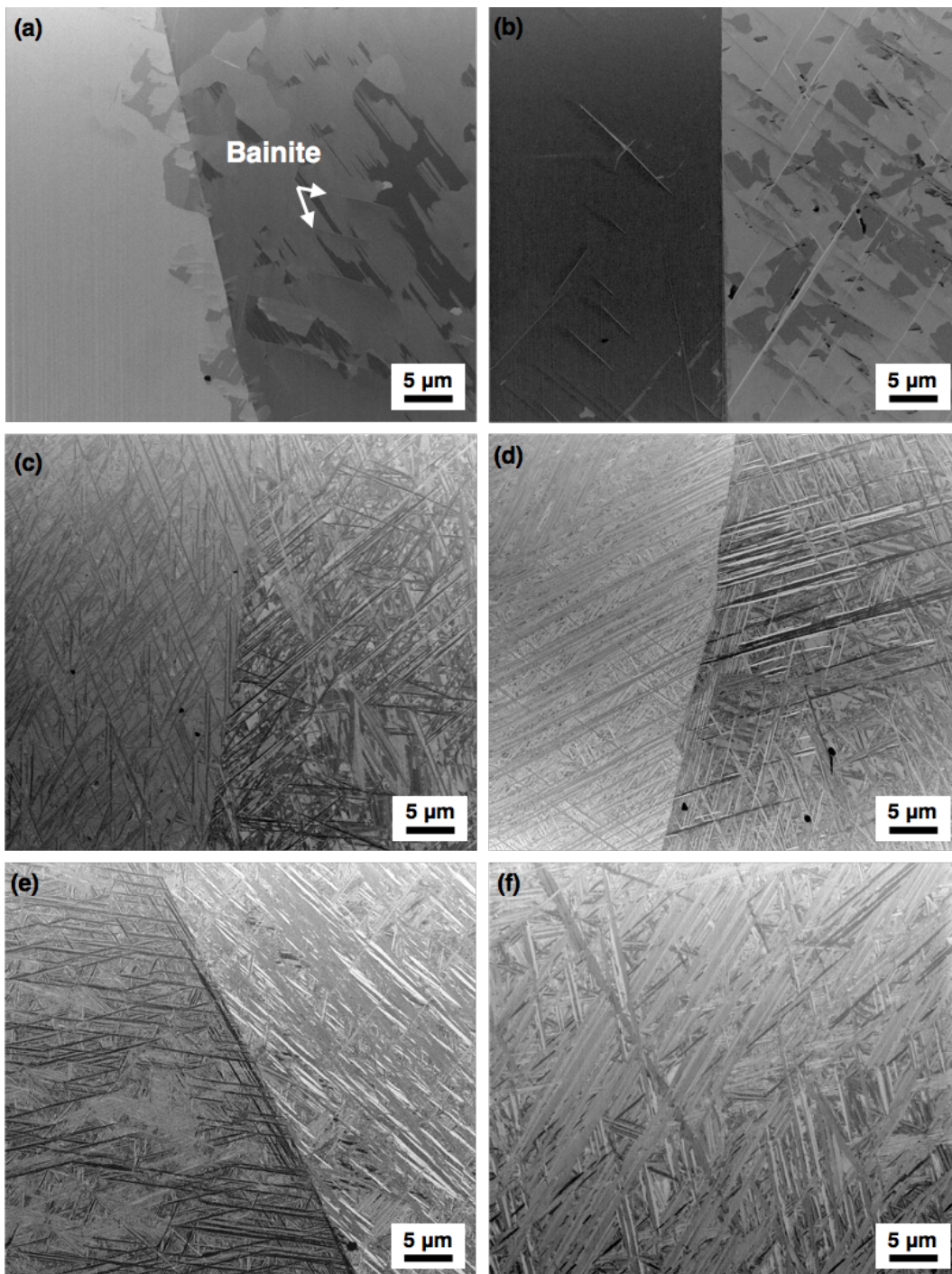


Fig. 4-5 時効温度が 503 K で時効時間の異なる試料から取得した SEM 像。
(a) 0.3 ks、(b) 0.6 ks、(c) 0.9 ks、(d) 1.2 ks、(e) 1.8 ks、(f) 2.7 ks。

結晶粒界付近におけるベイナイト相の三次元像である。Fig. 4-5 (b)に示した二次元像で針状に見えるベイナイト相は、実際には厚さ100 nm程度の板状であることがわかる。また、ベイナイト相が結晶粒界をと接合していることから、ベイナイト相は結晶粒界から生成していることがわかる。Fig.4-3(b)の上面からのみの観察では、ベイナイト相が粒界に接していることはわからない。第2章のSEM内その場加熱実験において粒界近傍に現れていたベイナイト相[11]は試料内部粒界と接していることが示唆される。つまり、ベイナイト相は試料表面での応力緩和等で表面から生成するものではないと言える。

次に、Fig. 4-7 (a), (b)に0.9 ks時効試料の三次元再構築結果を示す。(a)は連続SEM像を積層させた三次元像、(b)は像コントラストから抽出した視野中右の結晶粒内におけるベイナイト相の三次元像である。Fig. 4-6 (b)の0.6 ks時効試料の場合に比べて、粒内におけるベイナイト相の密度が増加していることがFig. 4-7 (b)からわかる。また、像中で複雑に入り組んで見えるベイナイト板は(b)中のa,b,cの矢印に示す三つの方向に平行なバリエーションからなることも確認できる。

次に、Fig. 4-8 (a) (b)に1.2 ks時効試料の三次元再構築結果を示す。(a)は連続SEM像を積層させた三次元像、(b)は像コントラストから抽出したベイナイト相の三次元像である。ベイナイト相の形態は0.9 ks時効試料の場合と同じく、厚さ200 nm程度の平板であり、0.9 ks時効試料の結果と同様に三つのバリエーションから成っている。また、二次元像で互いに交差したように見えたベイナイトは一方のベイナイト板が、他方のベイナイト板を貫通するようにして成長している様子が可視化できている。したがって、その場加熱実験で観察された、互いに交差して成長するベイナイトは、実際に貫通して成長していたことがわかった[11]。

Figure 4-9 (a)-(b)に1.8 ks時効試料の三次元再構築結果を示す。(a)は連続SEM像を積層させた三次元像、(b)は像コントラストから抽出した像中右側の結晶粒内のベイナイト相の三次元像である。Fig. 4-9 (b)に示すように、1.2 ks時効試料では平板であったベイナイト相の形態がわずかに変化していることがわかる。ベイナイ

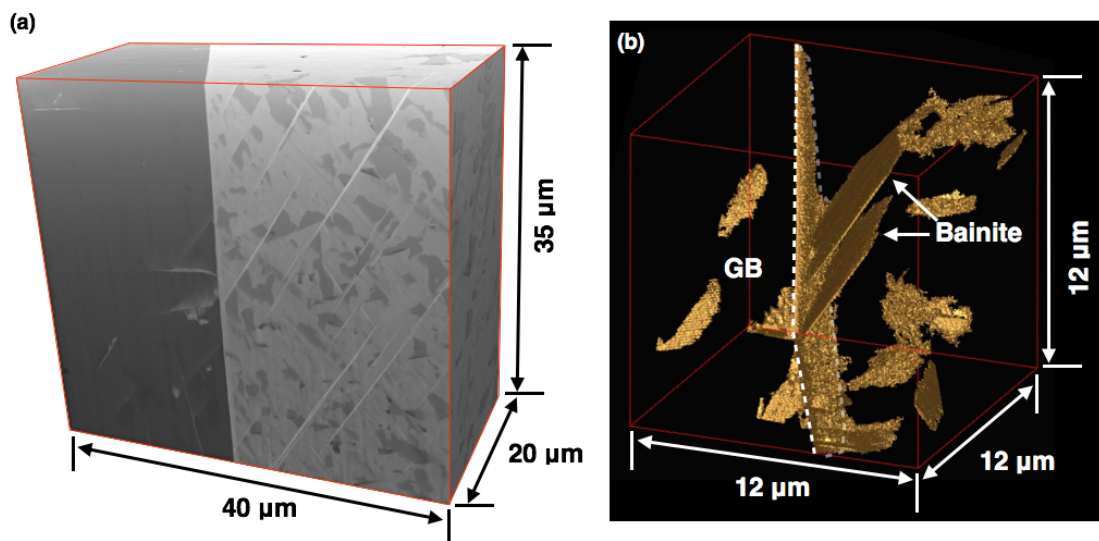


Fig. 4-6 503 K-0.6 ks 時効試料から取得した連続 SEM 像から再構築した三次元像。(a) 連続 SEM 像を積層させた三次元像、(b) 像コントラストからベイナイト相を抽出した結晶粒界付近におけるベイナイト相の三次元像。

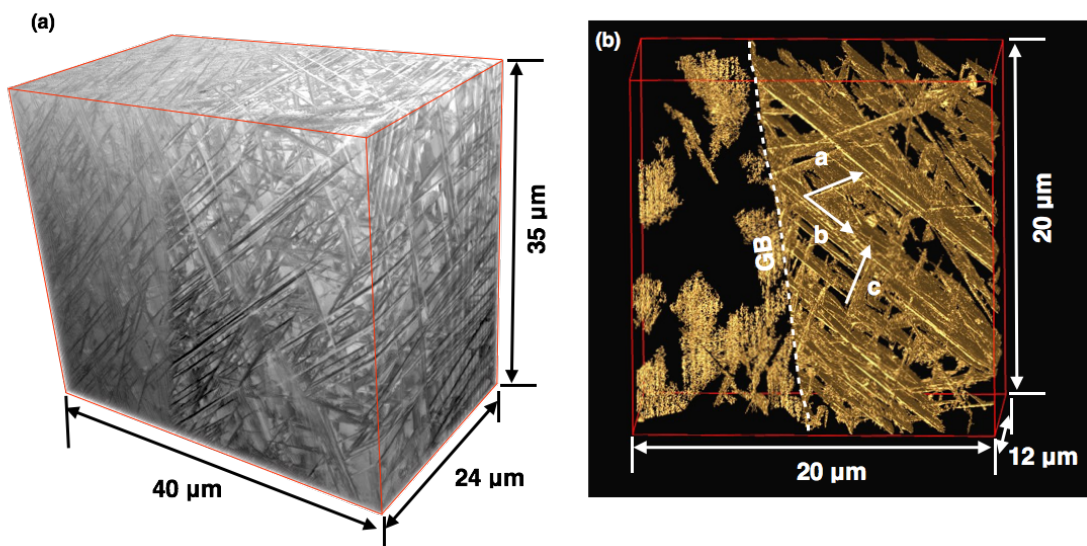


Fig. 4-7 503 K-0.9 ks 時効試料から取得した連続 SEM 像から再構築した三次元像。(a) 連続 SEM 像を積層させた三次元像、(b) 像コントラストからベイナイト相を抽出した結晶粒界付近におけるベイナイト相の三次元像。

ト板の平坦性、すなわち晶癖面の平坦性が失われ始めレンズ状の形態をとりつつある。

このように、三次元像では二次元像では得られなかったベイナイトの真の形態、さらには空間的な配置まで明らかにすることが出来た。

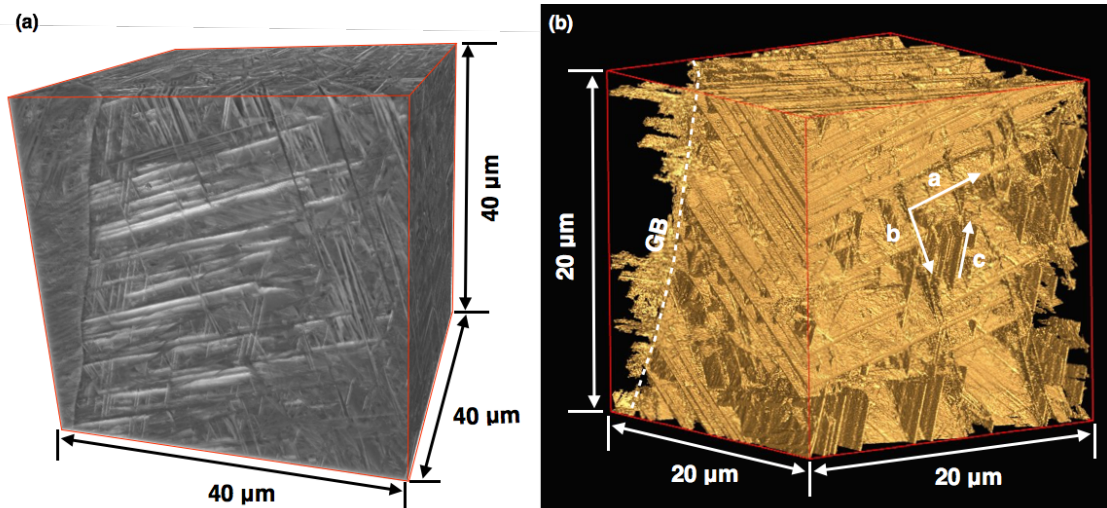


Fig. 4-8 503 K-1.2 ks 時効試料から取得した連続 SEM 像から再構築した三次元像。(a) 連続 SEM 像を積層させた三次元像、(b) 像コントラストからベイナイト相を抽出した結晶粒界付近におけるベイナイト相の三次元像。

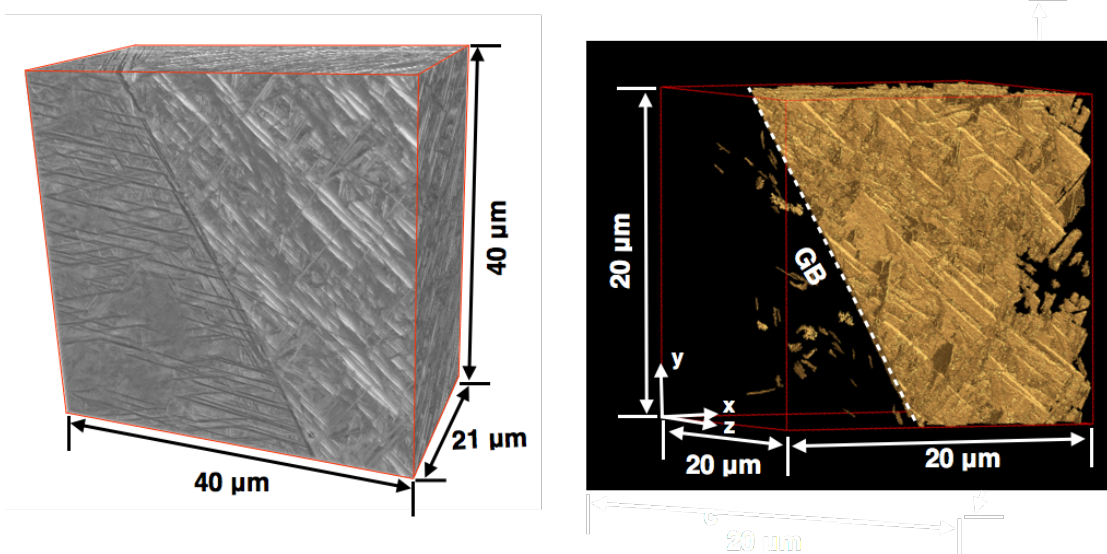


Fig. 4-9 503 K-1.8 ks 時効試料から取得した連続 SEM 像から再構築した三次元像。(a) 連続 SEM 像を積層させた三次元像、(b) 像コントラストからベイナイト相を抽出した結晶粒界付近におけるベイナイト相の三次元像。

4-3-4 時効温度の違いによる組織変化

次に時効温度の違いによるベイナイト相の形態変化を調査した。観察に使用したのは、573 K-0.9 ks時効試料であり、観察条件は503 K時効試料に適用したものと同一条件である。Fig. 4-10 (a)-(d)にこの試料の二次元および三次元観察結果を示す。(a)は二次電子と反射電子の混合像、(b)は像コントラストから抽出したベイナイト相の三次元像である。(b)の二次元像からわかるように、Fig. 4-4 (c)に示す503 K時効試料の場合とは大きく異なり、ベイナイト相と母相との界面の平坦性は失われている。さらに、Fig. 4-10 (d)に示す三次元像から、ベイナイト相はFig. 4-7 (b)に示す平板ではなくFig. 4-9 (b)に示すレンズ状の形態に近く、その晶癖面の曲率はより大きなものになっている。しかし、503 K時効試料におけるベイナイト板の板面方向の長さが取得したSEM像のサイズである40 μm を大きく超えているのに対して、573 K時効試料では10 μm 以下のものが多い。したがって、低温で時効した場合にはベイナイト板の板面平行方向に比べて板面垂直方向への成長が非常に遅いのに対して、高温で時効した場合には低温で時効した場合に比べて板面垂直方向への成長が促進されることが示唆される。

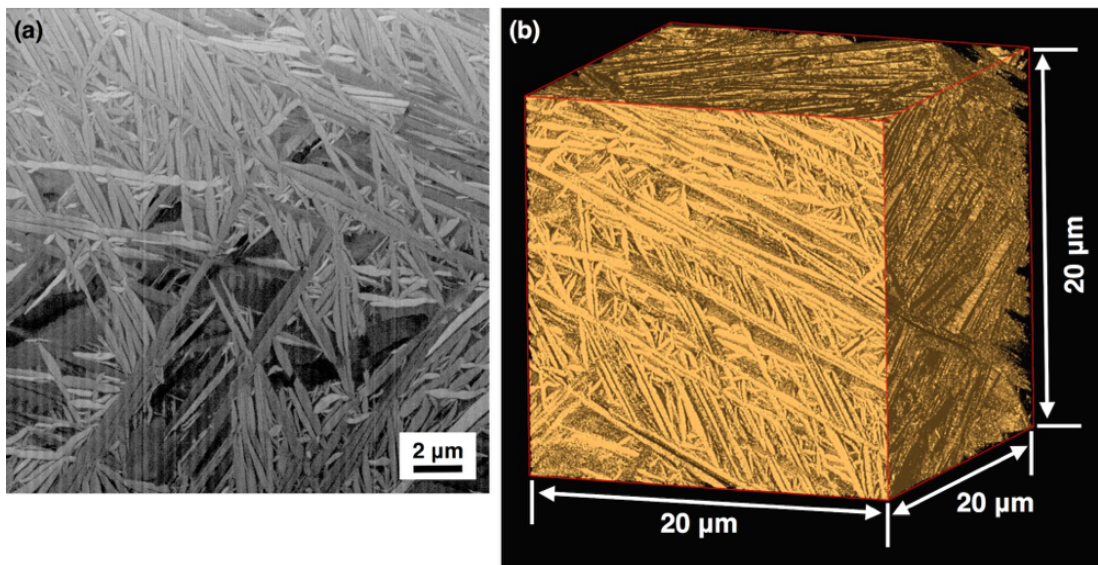


Fig. 4-10 (a) 573 K-0.9 ks時効試料から取得したSEM像 (b) 像コントラストからベイナイト相を抽出したベイナイト相の三次元像。

4-3-5 ベイナイト相の晶癖面の決定

ベイナイト相と母相との界面である晶癖面の指数は、変態機構を考察する上で重要な情報である。一般的に、電子顕微鏡レベルでの晶癖面指数の決定には、TEM による観察結果と、種々の入射方位から取得した電子回折図形が用いられる。しかし、TEM による解析には多くの像や回折図形が必要になり、結果的に誤差が発生する可能性が高くなる。

それに対して、SEM における EBSD 法では、観察方向のみでなく試料の三次元的な結晶方位情報を取得することが可能であるため、TEM のように複数の視野や入射方位から回折図形を取得する必要が無い。そこで、シリアルセクション法で得たベイナイトの三次元像と EBSD 法を組み合わせ、Cu-Al-Mn 合金におけるベイナイト相の晶癖面の決定を試みた。

Fig. 4-11 (a)に 503 K-0.6 ks 時効試料からシリアルセクション法によって取得した連続 SEM 像を積層した三次元像を示す。この三次元像中に矢印で示した bainite (i)について、トレース解析を行った。Fig. 4-6 (b)に示す三次元像から 503 K-0.6 ks 時効試料におけるベイナイトの形態はレンズ状ではなく板状であるため、その晶癖面は母相に対して平行であるとして扱った。x, y, z 方向は Fig. 4-11 (a)に示したとおりであり、z 方向は電子線の入射方向に平行である。Fig. 4-11 (b)に z 方向からのステレオ投影図を示す。ベイナイト板のトレースは破線、“SEM-z”と示した大円は、z 方向から見た際の plane normal のトレースである。同様に x, y 方向のトレースについてもそれぞれ“SEM-x”、“SEM-y”と示す。三つの大円が交わる点が晶癖面の指数であり、その指数は母相の方位で $(0.93, 0.31, -0.17)_M$ であった。

比較として、SEM 観察後に同一視野から FIB によって作製した薄片試料を TEM 観察した結果を Fig. 4-11 (c), (d)に示す。(c)は明視野像、(d)は(c)中の破線部から取得した制限視野回折図形である。ここで得られた、plane normal を Fig. 4-11 (b)

に”TEM”と付記した。TEM から得られた plane normal の大円は、”SEM-x”、”SEM-y”、”SEM-z”と一点で交わることから、上述の晶癖面の指数は妥当であると考えられる。

同じ三次元像の中で観察されたベイナイトの関するトレース解析結果を Table 4-1 に示す。これらの結果から、いずれのベイナイトの晶癖面の指数も同じで、ほぼ{9 3 2}であることがわかった。

Table 4-1 トレース解析の結果得られた、三つのベイナイトの晶癖面の指数。

	bainite (i)	bainite (ii)	bainite (iii)
(h k l)	0.93 0.31 -0.17	0.36 -0.95 -0.19	-0.17 0.33 0.94

この結果は、Marukawa らが従来法で測定した Cu-Zn-Al 合金におけるベイナイトの晶癖面の指数である $\sim\{12\ 11\ 2\}$ とは異なる指数である[13]。また、Sutou らが Cu-Al-Mn 合金において、実験から求めた格子定数を使って現象論によって計算したマルテンサイトの晶癖面 $\sim\{14\ 13\ 3\}$ とも異なる[14]。このような晶癖面指数の違いは、第 5 章で述べる晶癖面を通じた拡散によって、母相・ベイナイトそれぞれの格子定数が増加したためであると現時点では推測している。

4-3-6 ベイナイト相周囲の結晶方位解析

上述の三次元形態観察を行うにあたり、ベイナイト相の周囲に母相とは異なるコントラストを呈した領域が観察された。そのコントラスト変化の成因について調査した結果を以下に示す。Fig. 4-3で観察されたような、母相内のコントラスト変化が生じる要因として、局所的な結晶方位変化または組成変化が考えられる。仮に、結晶方位変化が生因であれば、このコントラストはチャネリングコントラストであるため、試料傾斜に伴って変化するはずである。Fig. 4-12に503 K-0.6 ks

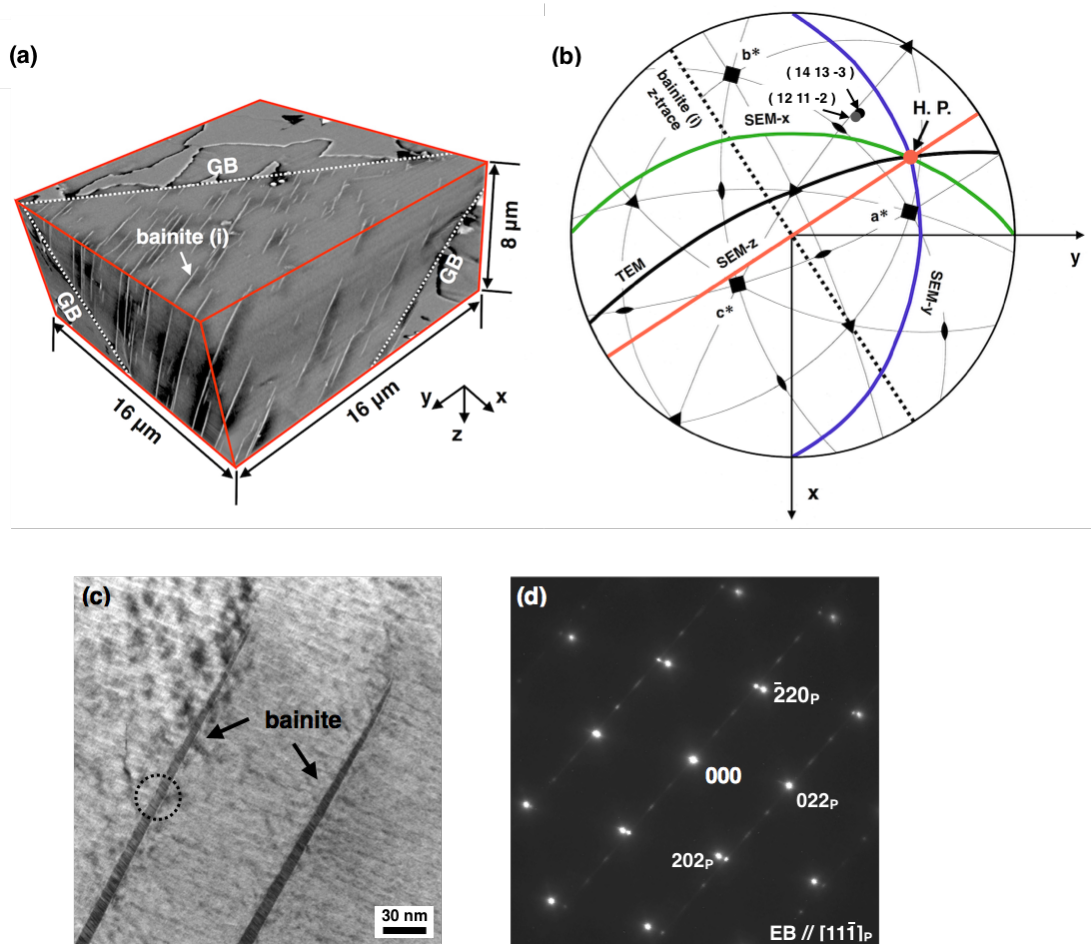


Fig. 4-11 (a) 503 K-0.6 ks 時効試料から取得した連続 SEM 像を積層させた三次元像。(b) 三次元像と EBSD による結晶方位解析結果から得た晶癖面のトレース解析結果。(c) TEM-BF 像、(d) (c)中のベイナイトから取得した制限視野電子回折図形。

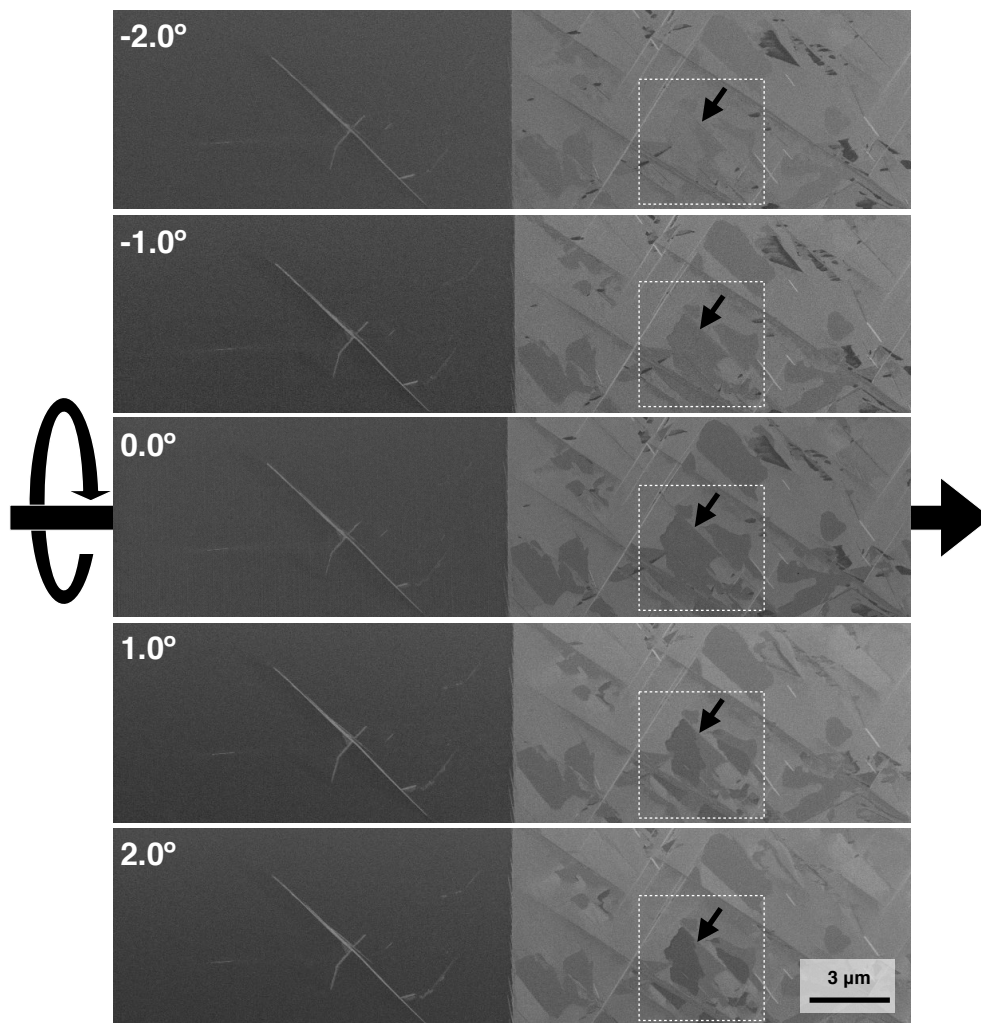


Fig. 4-12 503 K-0.6 ks 時効試料から試料を 1.0°ずつ傾斜させながら取得した二次電子像。

時効試料について試料を1°ずつ傾斜させながら取得した二次電子像を示す。傾斜角度0.0°では矢印で示すように暗いコントラストを呈した領域が観察される。しかし、-2.0°傾斜では周囲の母相と同程度の明るいコントラストを呈すようになる。一方で+2.0°傾斜させると、単一と思われた箇所が二つの領域から成ることがわかる。

このように、試料傾斜によって変化することから、ベイナイト相周囲のコントラストは電子線チャネリング効果によってもたらされたものであることが明らかになった。

次に、実際に結晶方位変化が生じていることを確かめるため、EBSDによる結晶方位解析を行った。Fig. 4-13 (a)に母相であるCu₂AlMn相の結晶方位を、逆極点図(IPF map)に対応する方位毎に色分けした結晶方位分布図を示す。図中で黒い部分がベイナイト相である。(a)中ではベイナイト相周囲の母相の紙面垂直方向の面方位が、(111)系統から(102)系統へと局所的に変化していることがわかる。

このような母相の局所的な方位変化がもたらされた原因を調査するために、リアルセクショニングEBSDによる三次元結晶方位解析を試みた。測定後に取得した結晶方位分布図を三次元再構築した結果をFig. 4-13 (b)に示す。取得した三結晶方位分布図のサイズは100×100 pixel で1pixelのサイズは50×50 nmで、FIBによる加工は50 nm間隔で行った。

結晶方位変化がイオンビームによる試料の温度上昇によってもたらされたものであれば、取得した方位分布図毎にランダムな方向へ方位変化が起こっているはずである。しかし、実際に取得した三次元再構築像では特定の方位を向いた領域は結晶粒を形成していた。したがって、この方位変化はFIBによる研削過程で導入されたものではなく、ベイナイト変態に伴って生じたものであると推察される。

このような変態に伴う母相の局所的な結晶方位変化の原因は現段階では明らかではないため、今後詳細な解析が必要である。

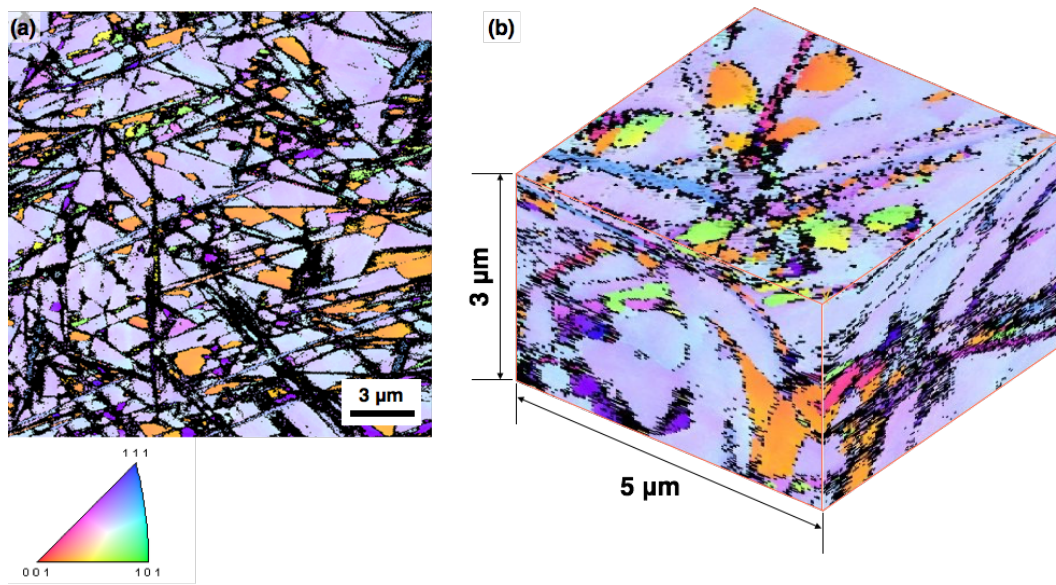


Fig. 4-13 503 K-0.6 ks 時効試料から取得した 3D-EBSD 解析結果。
(a) 結晶方位分布図、(b) 連続取得した結晶方位分布図を積層させた
三次元像。

4-4 小括

Cu-Al-Mn 合金のベイナイト変態挙動を調査することを目的として、直交配置型 FIB-SEM を用いたシリアルセクションングを行いベイナイト相の三次元形態を調査した。三次元再構築を行うために最適な観察条件を検討することで、ベイナイト相の三次元形態観察が可能になった。3D-EBSD 解析によってベイナイト相周囲で生じる特異な現象を可視化することができた。また、異なる温度で時効したベイナイト相の三次元形態を調査し、時効温度の違いがベイナイト相の形態に及ぼす影響を調査した。その結果、以下のことが明らかになった：

- (1) Cu-Al-Mn 合金におけるベイナイト相の形態は、薄板であり時効時間の経過に伴ってレンズ状へと変化し、晶癖面の平坦性は失われる。
- (2) ベイナイト板は、結晶粒界で優先的に核生成する。また、三つのバリエントが生成し、それぞれのバリエントは他のバリエントを貫通して成長する。
- (3) 503 K で時効した場合には、ベイナイト相の板面に平行方向への成長が支配的であるが、573 K で時効した場合には、板面に垂直方向への成長が促進される。
- (4) Cu-Al-Mn 合金におけるベイナイト板の晶癖面はおよそ $\{9\ 3\ 2\}$ である。
- (5) ベイナイト相周囲の母相では、局所的に結晶格子の回転による結晶方位変化が生じる。
- (6) FIB-SEM によるシリアルセクションング法は、試料内部におけるベイナイト相の三次元形態および空間的な配置のみでなく、EBSD による結晶方位解析と組み合わせて使用することで従来法に比べて簡便にトレース解析を行える等の利点があることから、通常の二次元観察に比べて有効な手法である。

参考文献

- [1] R. D. Garwood, *J. Inst. Metals.*, **83** (1954-1955) pp. 64-68.
- [2] K. Takezawa and S. Sato, *Mater. Trans. JIM.*, **33** (1992) pp. 102-109.

- [3] A. J. Koster, U. Ziese, J. Verkleij, A. H. Jassen and K. P. de Jong, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) pp. 9368-9370.
- [4] D. Blavette, B. Deconihout, A. Bostel, J. M. Sarrau, M. Bouet and A. Menand, *Rev. Sci. Instrum.*, **64** (1993) pp. 2911-2919
- [5] W. Ludwig, P. Cloetens, J. Härtwig, J. Baruchel, B. Hamelinb and P. Bastie, *J. Appl. Cryst.*, **34** (2001) pp. 602-607.
- [6] S. Cao, C. Somsen, M. Croitoru, D. Schryvers and G. Eggeler, *Scripta Mater.*, **62** (2010) pp. 399-402.
- [7] S. Cao, M. Nishida, D. Schryvers, *Acta Mater.*, **59** (2011) pp. 1780-1789.
- [8] S. Yamasaki, M. Mitsuhashi, K. Ikeda, S. Hata and H. Nakashima, *Scripta Mater.*, **101** (2015) pp. 80-83.
- [9] T. Hara, K. Tsuchiya, K. Tsuzaki, X. Man, T. Asahata and A. Uemoto, *J. Alloys and Compounds*, **577** (2013) pp. 717-721.
- [10] <http://bio3d.colorado.edu/imod/>
- [11] <http://imagej.nih.gov/ij/>
- [12] S. Motomura, Y. Soejima, T. Miyoshi, T. Hara, T. Omori, R. Kainuma, M. Nishida, *Microscopy*, (2015) In press, DOI: 10.1093/jmicro/dfv363 .
- [13] K. Marukawa and M. Tabuchi, *Mater. Trans.*, **44** (2003) pp. 1774-1782.
- [14] Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, N. Ono and K. Ishida, *Metall. Mater. Trans. A*, **33A** (2002) pp. 2817-2824.

第 5 章 EDS STEM による拡散挙動の調査

5-1 緒言

第 2 章ではベイナイトの成長の形態観察から、その成長が拡散律速であることが示唆された。貴金属合金系におけるベイナイト変態時の組成変化については、成長したベイナイト相内部の溶質元素濃度が低下することが元素分析により過去に報告されており、議論が続けられている。その争点は、変態のどの過程で組成変化が生じるか、という点にある。

初めに、Flewitt らや Cornelis らは、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)によって、変態の初期ではベイナイト/母相間に組成変化は無く、ベイナイトの成長と共に組成変化が起こると報告している[1, 2]。一方で、Lorimer らは、EPMA を使用して、変態の初期過程で既に組成変化があり、その後のベイナイトの成長時には組成変化は無いことを報告し、ベイナイトの核生成過程が拡散律速であると結論づけている[3]。

Doig らは STEM-EDS を使用して、Au-Cu-Zn 合金のベイナイトについて、ベイナイトの幅方向では組成変化が生じるが、その成長端の組成は母相と等しいことを示し、ベイナイトの厚み方向への成長にのみ拡散が寄与すると結論づけている[4]。また、Nakata らは、Cu-Zn-Al 合金のベイナイトについて、当時開発されたばかりの FE-STEM を使用して、母相内で初めに局所的な組成変化が生じた後に、ベイナイトがマルテンサイト変態的に核生成すると結論づけている[5]。

これらの報告は、70~90 年代に行われたもので、それ以降目立った報告はなされていない。

これまでに行われてきたベイナイトに関する組成分析の問題点は、点分析や線分析による組成分析のみがなされてきたため、ベイナイト変態の成長様式を考察するうえで必要な組成変化の空間的分布までは明確になっていない点にある。

Fig. 5-1 に 503 K-0.6 ks 時効試料の EDS-SEM による組成分析結果を示す。測定時の加速電圧は 10 kV である。(a)は測定領域の二次電子像、(b)-(d)はそれぞれ Cu、Al、Mn のマップ、(e)は取得した X 線の全スペクトルである。(e)のスペクトルでは、マッピングに使用した Cu-L 線、Al-K 線、Mn-K 線それぞれのピークは分離できている。しかし、(b)-(d)のマップ中では、組成変化は生じていないように見える。SEM の場合には、10 kV 程度の加速電圧で電子線を入射した場合に、X 線の発生領域が広がってしまい空間分解能が低下する。そのため、EDS-SEM ではベイナイトの組成変化を検出できていないと推察される。

また、Doig や Nakata らの報告から、変態時の組成変動量は、最大で数%であるために、高い計数率での測定が必要になる。そのため、ベイナイト変態の成長様式を考察するためには、高い空間分解能を維持しながら、高い計数率で X 線を取得することが可能な分析手法が求められる。

EPMA による分析では、分析に電子顕微鏡に比べて 1 桁程大きいプローブ電流が必要になるため、プローブ径が太くなってしまい、数十 nm 程度の幅のベイナイト板を分析するには空間分解能が不足していた。

一般的な Si(Li)検出器を用いた STEM-EDS による分析では、空間分解能は十分に高いものの、観察試料に薄膜を用いるために試料から発生する X 線がバルク試料に比べて少なく、高い計数率での X 線取得が困難であった。

上記の手法の問題点を克服するために、本章では Si(Li)に比べて高い計数率での測定が可能である Si ドリフト検出器を 2 本備えた EDS-STEM を使用することで、ベイナイト変態、特にその初期過程における組成変化を調査し、その空間的分布を明らかにすることを目的とした。

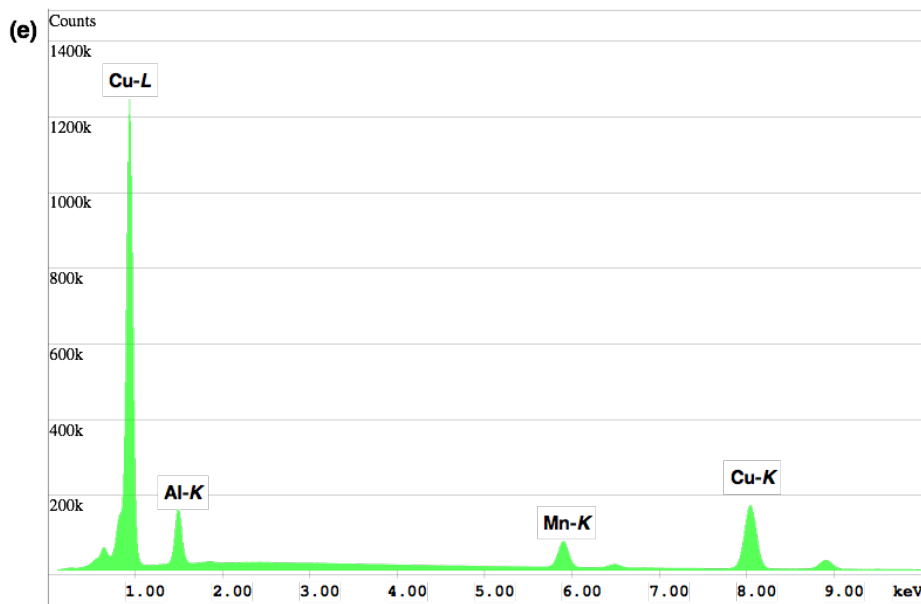
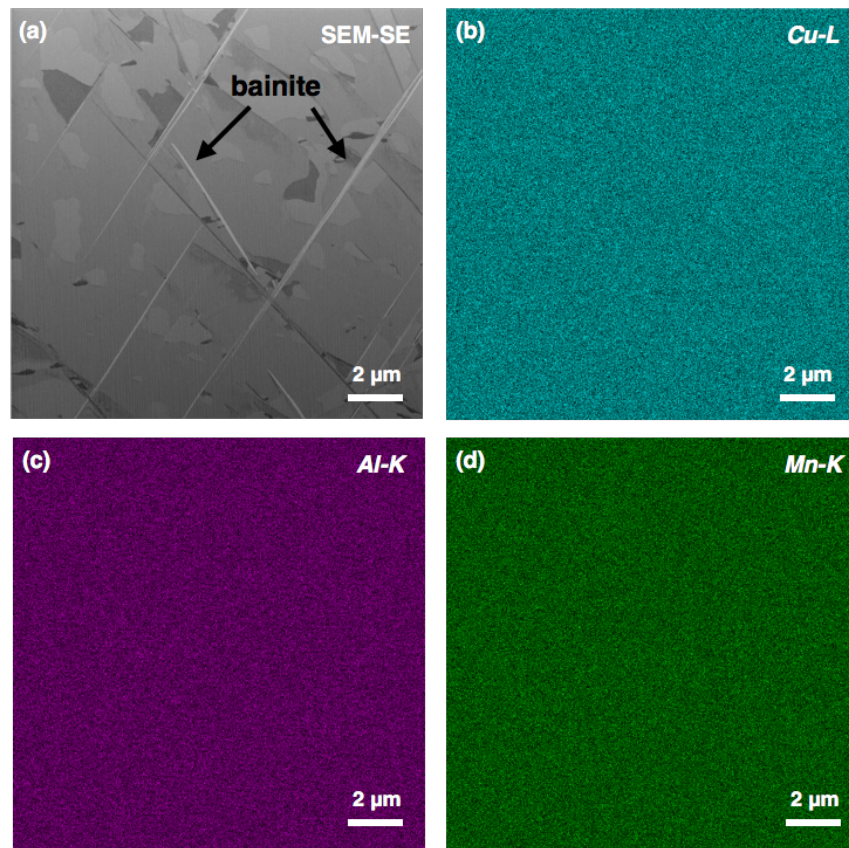


Fig. 5-1 503 K-0.6 ks 時効試料から取得した SEM-EDS 解析結果。
 (a) SEM-SE 像、(b) Cu マップ、(c) Al マップ、(d) Mn マップ、
 (e) X 線スペクトル。

5-2 実験方法

観察試料には第4章の観察試料の中から 503 K-0.3 ks、503 K-0.6 ks、573 K-0.6 ks 時効試料を使用した。これらの試料から、シリアルセクションング法によって連続 SEM 像を取得後に、同一箇所から TEM 観察用薄片試料を作製した。使用した装置は日立ハイテクサイエンス社製直交配置型 FIB-SEM(SMF-1000)である。

Fig. 5-2 に TEM 観察用試料の作製手順を示す。Fig. 5-2 (a)はシリアルセクションング法による連続 SEM 像取得後の SIM 像である。SEM、FIB と試料の位置関係は(b)のようになっているため、SEM では SIM 像の上面方向から観察していることになる。まず(c)に示すように、ピックアップ箇所に表面保護のために C デポジションを行った後、周辺の粗加工を行う。次に、(d)に示すように試料を 45° 傾斜させ、ピックアップ箇所の底面を切り離す。その後、(e)に示すようにマイクロプローブを C デポで固定した後に、破線で示した箇所を切り離す。このようにして、ピックアップしたサンプルを(f)に示すように、Si 製のメッシュに取り付ける。その後、(g)に示すように厚さ 100 nm 以下になるまで FIB による研削を繰り返す。この時、STEM 像で観察をしながら、試料の膜厚を判断する。(h)に薄膜試料と STEM 検出器の位置関係を示す。FIB と SEM が直交しているため、FIB で薄膜化をしながらステージの移動等を行うこと無く、STEM による観察が可能である。(i)に示すように、STEM 像で試料の内部組織が観察できるようになると、薄膜化を終了する。STEM 像の取得時の加速電圧は 20 kV で、FIB による加工はすべて加速電圧 30 kV で行った。

その後、低加速 Ar⁺ミリングによって Ga⁺によって導入されたダメージ層を取り除いた。使用した装置は Fischione 社製 Model-1010 で、加速電圧 4 kV で 20 分間の加工を施した。

観察装置には最大加速電圧 200 kV の日本電子社製 FE-(S)TEM(JEM-2800)を使

用した。本装置には、EDS用のSDD検出器(JED-2300)が2本装備されており、いずれの検出面積も100 mm²で、総検出立体角は2.0 str.である。本分析装置は、検出立体角が非常に大きいため、高い計数率によって測定による統計誤差が小さく、微小な組成変動を捉えることが可能である。

また、すべての組成分析後の定量計算時には、ベイナイトから充分遠く組成変化が見られない領域での各構成元素の濃度が成分元素に等しくなるようにk-factorを調整し、各定量マップ作成時には組成変化が判別しやすいようにカラースケールを調整した。

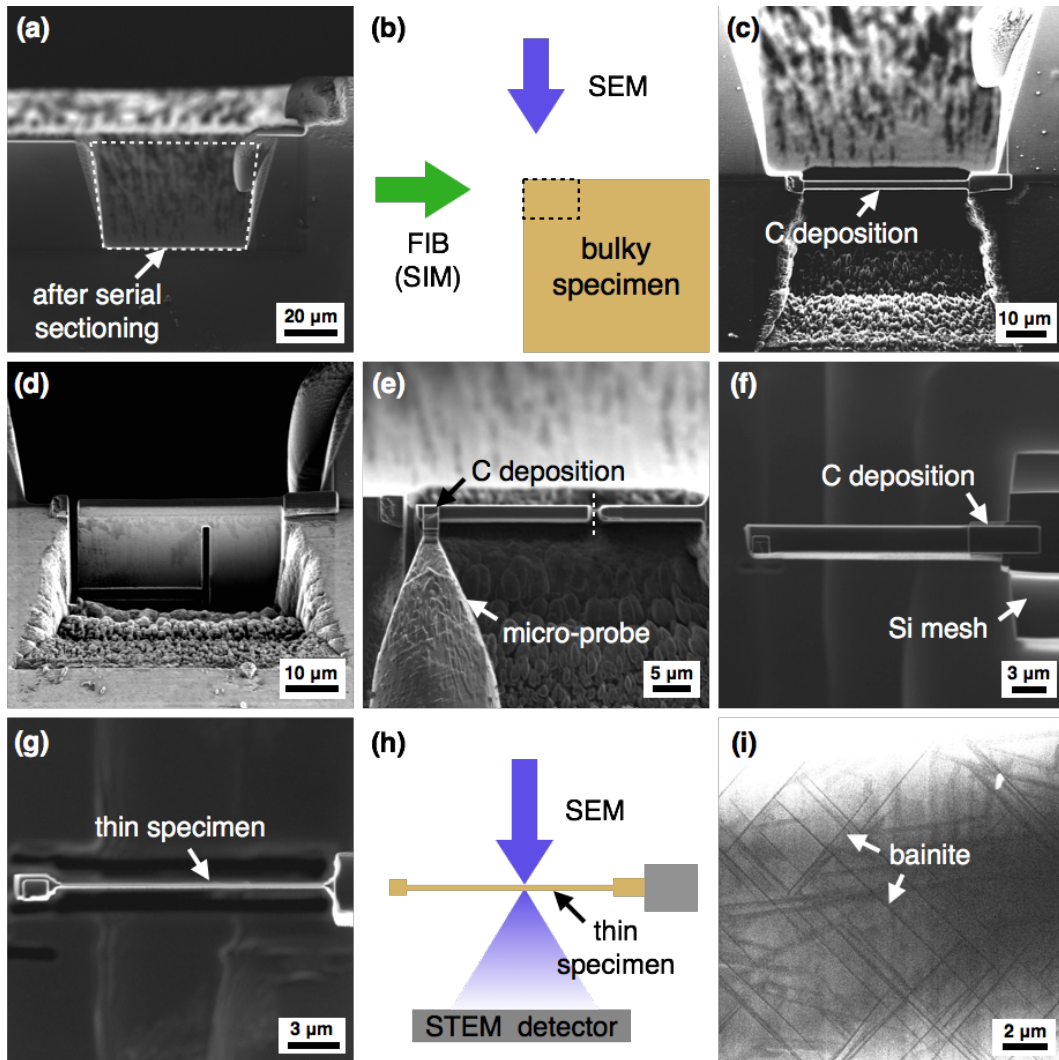


Fig. 5-2 直交配置FIB-SEMによるTEM試料作製手順。(a) シリアルセクションニング終了後に取得したSIM像、(b) 試料、SEM、FIBの位置関係、(c) ピックアップ箇所周辺の粗加工後のSIM像、(d) 底面切り離し後のSIM像、(e) マニピレータによるピックアップ中のSIM像、(f) 専用メッシュへ取付終了後のSIM像、(g) 薄膜化加工中のSIM像、(h) STEM像取得時の試料と検出器の位置関係、(i) 加工終了後に取得したSTEM-ADF像。

5-3 結果と考察

5-3-1 ベイナイト変態初期段階での組成分析

Fig. 5-3(a)-(c)に 503 K-0.3 ks 時効試料の STEM 観察結果を示す。(a)は STEM-BF 像、(b)は(a)中の破線部内の STEM-BF 像、(c)は(b)と同じ視野の ADF 像である。(a)に示す BF 像中には 2 種類のベイナイトのバリエーションが観察される。破線で囲まれていないバリエーションは入射方向に対して大きく傾いているため、測定には電子線に対して晶癖面がおよそ平行である(b)、(c)に示したバリエーションについて組成分析を行った。また、この時効試料におけるベイナイトは第 4 章の三次元形態観察結果から、板状であるため晶癖面は母相と平行であるとして取り扱う。

Fig. 5-4 に Fig. 5-3(b)と同一視野の組成分析結果を示す。成長時の組成変化を捉えるために、ベイナイトの成長端に注目して分析を行った。(a)は STEM-BF 像、(b)-(d)はそれぞれ Cu、Al、Mn の定量マップで、単位は at. % である。マップ取得条件は、プローブ径: 1.0 nm、CL 絞り径は 40 μm で、カウントレートは約 60000 cps、マップサイズは 512 \times 512 pixel、取得時間は約 10.8 ks である。また、(b)-(d)の各定量マップにおける 1pixel 毎の平均カウント数及び誤差範囲は以下のとおりである。Cu マップでは 1044 カウント、誤差 0.10 at. %、Al マップでは 89 カウント、誤差 0.06 at. %、Mn マップでは 171 カウント、誤差 0.02 at. % である。

Fig. 5-4 (b)の Cu マップでは、ベイナイト内部に Cu が濃化している様子を明瞭に捉えることが出来ている。また、ベイナイト板の両側では Cu 濃度が低下した領域が存在していることもわかる。これは、ベイナイト変態時に母相からベイナイト相内部に Cu が拡散していることを示唆している。

一方で、(d) の Mn マップでは Cu の場合と逆に、ベイナイト内部で濃度低下が起きている。また、ベイナイト板の両側で Cu 濃度が低下している領域では、Mn 濃度が上昇している。(c)の Al マップでは(d)の Mn マップほどではないが、Mn の場合と同様に、ベイナイト内部の Al 濃度の低下が確認された。また、いずれのマ

ップにおいても、ベイナイト板先端では母相との濃度差が不明瞭であり、濃度変化は生じていないものと考えられる。

次に、このような濃度変化が生じている領域の幅を調査するために、マップ構築時に取得した全 X 線スペクトルから、線分析を行った。Fig. 5-5 にライン分析結果及び、Fig. 5-4 に示した Cu、Al、Mn の定量マップを重ねた元素マップを示す。(a)はライン分析箇所を示した STEM-BF 像、(b)は Cu+Al+Mn のマップ、(c)-(e)はそれぞれ(a)に示した箇所の Cu、Al、Mn 濃度のラインプロファイルである。(b)の混合マップではピンクが Cu、水色が Al、緑色が Mn に対応している。(c)-(e)に示す結果は情報量を増やすために、(a)に示すようにラインの幅を 30 %に設定し、積算した情報から定量計算を行い、グラフ中には(a)の STEM-BF 像から見積もったベイナイト板の幅を示している。

(b)に示す混合マップでは Fig. 5-4 で示したように、ベイナイト板の内部は Cu が濃化しており、その両側には Mn が濃化している様子がよくわかる。

(c)の Cu ラインプロファイルでは、ベイナイト板の中心に向かうほど Cu 濃度が高くなっており、最大で 0.7 %程度濃度が上昇している。晶癖面付近に近づくと Cu の濃度は低下していき、晶癖面上で最も低くなっておりその低下量は 0.3 %程度である。

(d)の Al ラインプロファイルでは、Fig. 5-4(c)で判別が困難であったベイナイト板内部の Al の濃度低下が確かに起きていることがわかる。Cu の挙動とは異なり、ベイナイトの内部に向かうほど Al の濃度が低くなっており、最大でその低下量は 0.4 %程度である。また、晶癖面に近づくと濃度が高くなっており、晶癖面上では母相に比べて 0.2 %ほど高くなっている。

(e)の Mn ラインプロファイルでは、(d)の Al ラインプロファイルと同様にベイナイト板中心に向かうほど濃度が低下しており、その低下量は最大で 0.7 %程度である。晶癖面上で母相よりも Mn 濃度が上昇している点も Al の場合と同じであり、

このような溶質元素の濃度変化の傾向は Sutou らの報告と一致している[6]。しかし、晶癖面からベイナイト板中心に向かう際の濃度勾配が Al に比べて Mn の方が急峻である点が異なっている。

以上の結果から、ベイナイト変態初期の段階で濃度変化が起きているものの、ベイナイト板の成長端では濃度変化をしていないことがわかった。また、Cu の濃度変化挙動と Al、Mn の濃度変化挙動が相反していることから、ベイナイト変態時には Cu と Al、Mn の相互拡散が起きていると推察される。また、ライン分析結果からベイナイト板の中心に向かうほど濃度変化量が大きくなっていることから、その拡散経路は晶癖面であることが示唆される。

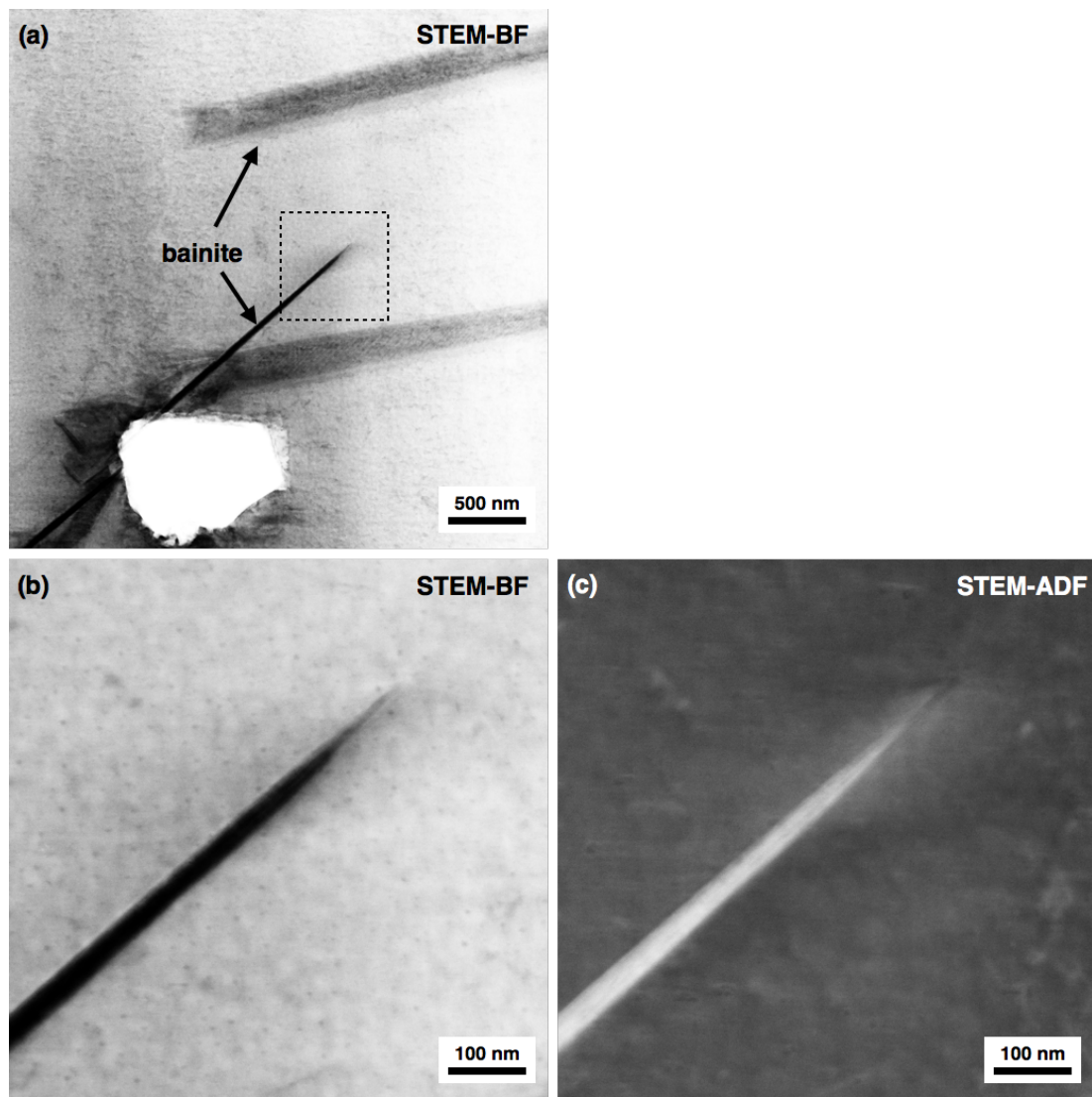


Fig. 5-3 503 K-0.3 ks 時効試料の STEM 観察結果。(a) STEM-BF 像、(b) (a)の破線部内の拡大像、(c) (b)と同じ視野の STEM-ADF 像。

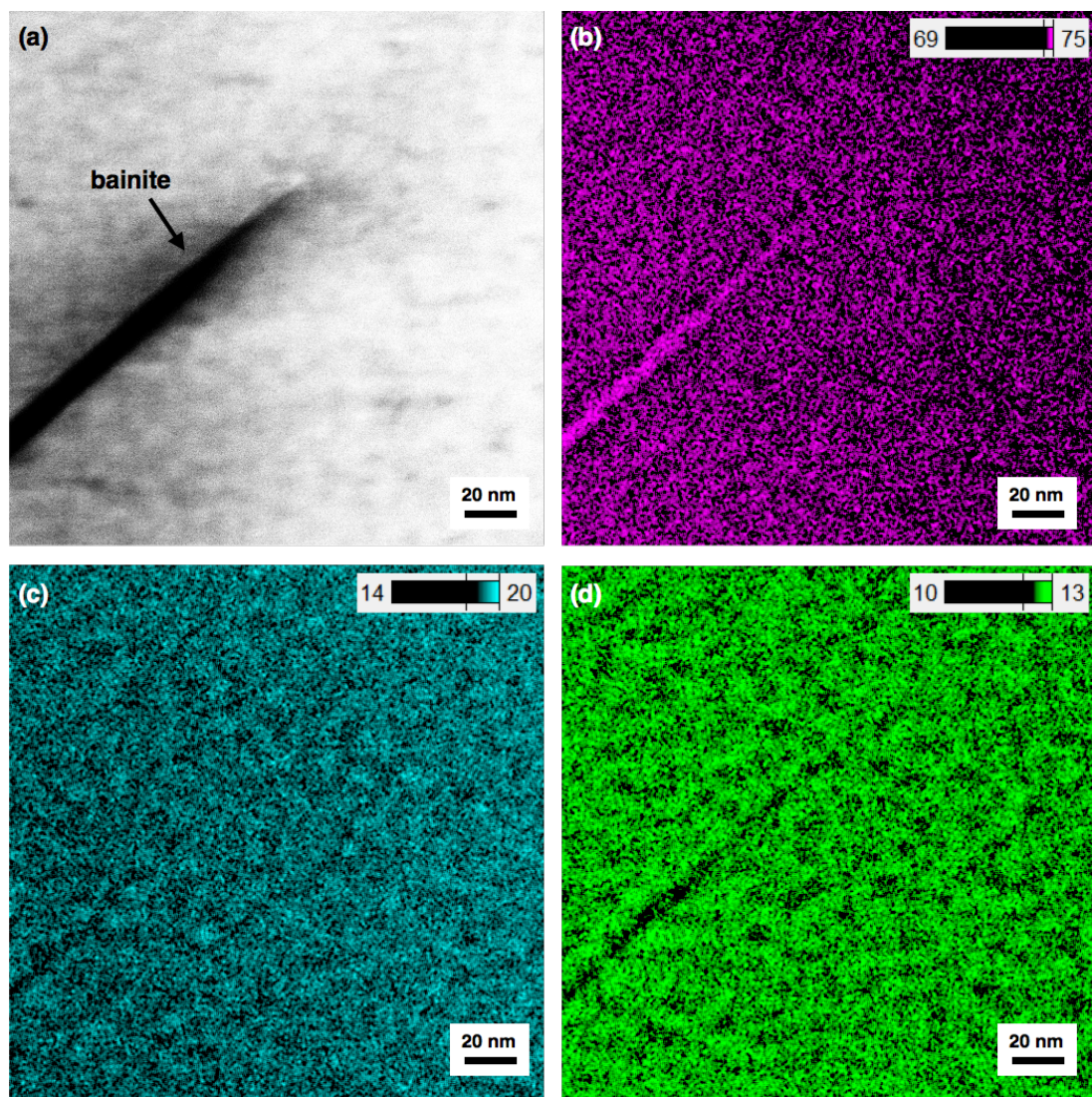


Fig. 5-4 503 K-0.3 ks 時効試料から取得した EDS 解析結果。(a) STEM-BF 像, (b) Cu 定量マップ, (c) Al 定量マップ, (d) Mn 定量マップ。

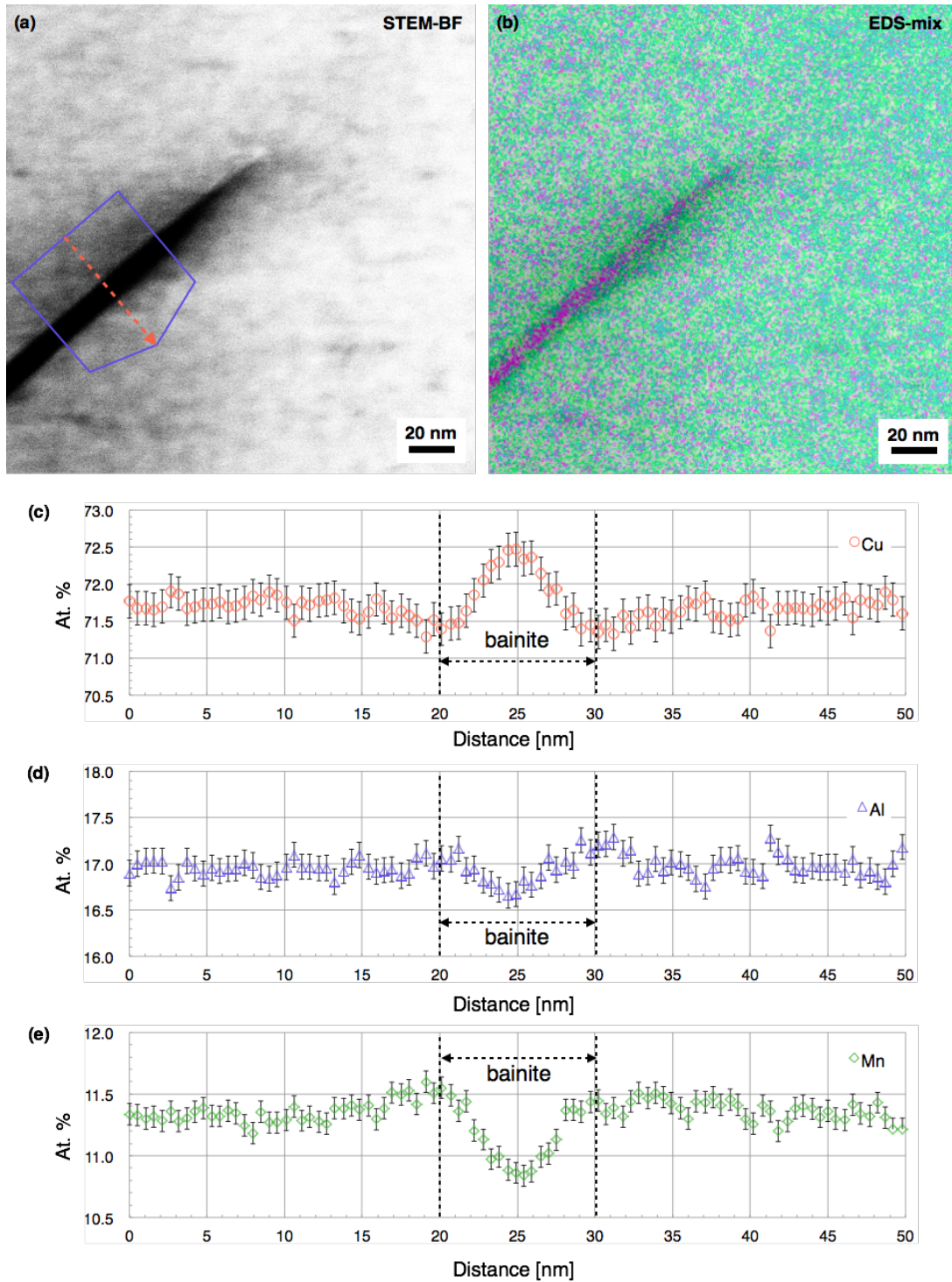


Fig. 5-5 503 K-0.3 ks時効試料から取得したベイナイト板の板面垂直方向のEDS線分析結果。(a) STEM-BF像、(b) Cu+Al+Mnマップ、(c) Cuのラインプロファイル、(d) Alのラインプロファイル、(e) Mnのラインプロファイル。

5-3-2 時効時間を変化させた場合の組成変化

次に、時効時間を変化させた際の濃度変化を調査するために 503 K-0.6 ks 時効試料の STEM-EDS 分析を行った。

Fig. 5-6 に 503 K-0.6 ks 時効試料の STEM 観察結果を示す。Fig. 5-6(a) は STEM-BF 像で、(b) は (a) 中の破線部内の拡大像、(c) は (b) と同視野の STEM-ADF 像である。Fig. 5-6 (a) に示した STEM-BF 像中には多数のベイナイト板が観察されるが、その多くは互いに衝突、貫通しておりベイナイト板の成長に伴う濃度変化を調査するには不向きである。従って (b)、(c) に示す孤立したベイナイト板について組成分析を行った。

Fig. 5-7 に Fig. 5-6(b) に対応する視野の組成分析結果を示す。Fig. 5-7(a) は STEM-BF 像、(b)-(d) はそれぞれ Cu、Al、Mn の定量マップである。マップ取得条件は、プローブ径: 1.0 nm、CL 絞り径は 40 μm で、カウントレートは約 46000 cps、マップサイズは 512 \times 512 pixel、取得時間は約 5.4 ks である。また、(b)-(d) の各定量マップにおける 1pixel 毎の平均カウント数及び誤差範囲は以下のとおりである。Cu マップでは 441 カウント、誤差 0.10 at. %、Al マップでは 44 カウント、誤差 0.06 at. %、Mn マップでは 66 カウント、誤差 0.02 at. % である。

Fig. 5-7(a) の Cu 定量マップでは、Fig. 5-6(b) と同様にベイナイト板に対応する箇所 Cu 濃度が高くなっており、ベイナイト板の両側では Cu 濃度が低下した領域が観察された。この、濃度低下領域は 0.3 ks 時効試料の場合には不明瞭で、その二次元的な分布を判別できなかったが、0.6 ks 時効試料では比較的明瞭に観察できている。具体的には、約 10 nm 程であった Cu 濃度低下領域は、ベイナイト板の先端に近づくほど狭くなっていき、先端ではほとんど存在していない。

Fig. 5-7(d) に示す Mn マップでは 5-6(d) の場合と傾向は同じで、ベイナイト内部で Mn 濃度低下が起きていることがわかる。また、母相に着目すると、直径約 20 nm 程の円形領域で濃度低下が生じていることがわかる。

(c) に示す Al マップでは、ベイナイト内部の組成変動を捉えるまでには至って

いないが、先に述べた母相中で Mn 濃度が低下していた領域で Al 濃度が上昇しているように見える。

次に、503 K-0.6 ks の場合と同様にライン分析を行った。Fig. 5-8 にその結果および Fig. 5-7 に示した Cu、Al、Mn の定量マップを重ねた元素マップを示す。Fig. 5-8(a)はライン分析箇所を示した STEM-BF 像、(b)は Cu+Al+Mn の定量マップ、(c)-(e)はそれぞれ(a)に示した箇所の Cu、Al、Mn 濃度のラインプロファイルである。ライン分析の幅は 0.3 ks 時効試料の場合と同様に 30 %で行い、(c)-(e)には STEM-BF 像から見積もったベイナイト板の厚みを示している。

Fig. 5-8(b)に示す混合マップから、Fig. 5-7(b)の Cu マップで示した晶癖面付近の Cu 濃度低下領域は Mn 濃度上昇領域と一致しており、ベイナイト板先端に近づくほど狭くなっていることがわかる。また、前述した母相中の Mn と Al の濃度変化に着目すると、破線部内で直径約 20 nm 程の円形領域で Al 濃度が上昇、Mn 濃度が低下している。その周囲では逆に、Al 濃度が低下し Mn 濃度が上昇している。その組成変動の二次元分布は一見すると、特定の規則に従って分布しているように見えるため、スピノーダル分解のような何らかの規則性をもった溶質元素の濃度ゆらぎが生じている可能性がある。

(c)の Cu ラインプロファイルでは、ベイナイト板の中心に向かうほど Cu 濃度が高くなっており、最大で 1.6 %程度濃度が上昇している。このベイナイト内部での Cu 濃度の上昇は 0.3 ks 時効試料の場合に比べると約 2 倍程度大きく、時効時間の経過と共に Cu の拡散が進行しているためと考えられる。また、晶癖面付近に近づくにつれて Cu の濃度は低下していき、晶癖面上で最も低く、その低下量は 0.5 %程度である。

(d)の Al ラインプロファイルでも、濃度変化の挙動は 0.3 ks 時効試料の場合と同じで、ベイナイトの内部に向かうほど Al の濃度が低くなっており、その低下量は最大で 0.8 %程度である。また、晶癖面に近づくほど濃度が高くなっており、

晶癖面上では母相に比べて 0.3 %ほど高くなっている。

(e)の Mn ラインプロファイルでは、(d)の Al ラインプロファイルと同様にベイナイト板中心に向かうほど濃度が低下しており、その低下量は最大で 0.9 %程度である。

Lorimer らは変態初期過程で組成変化が生じ、その後の成長ではそれ以上の組成変化は生じないとしているが[3]、今回得られた結果から、ベイナイト板の成長に伴って拡散が進行していくことが明らかになった。その挙動は Cu が母相からベイナイト板内部に取り込まれ、それと入れ替わるようにしてベイナイト板から母相へ Al および Mn が吐き出される。ベイナイト板の両側には幅が最大で 10nm 程度の Cu 濃度低下領域が存在し、その領域に Al と Mn が濃化していることから、ベイナイト板の成長時には晶癖面を経路として、局所的な Cu と Al、Mn の相互拡散が生じていることが示唆される。

次に、ベイナイト板の板面平行方向での組成変化について線分析を行った。Fig. 5-9 に線分析を行った箇所を示した STEM-BF 像と線分析結果を示す。ここでは、Al および Mn は、母相中での組成ゆらぎによって比較が困難であるため、Cu についてベイナイト板内と母相中での比較を行った結果を示す。Fig. 5-9 (b)のラインプロファイルから、ベイナイト板内の Cu 濃度は成長端に近づくにつれて周囲の母相内の Cu 濃度に近くなることがわかる。この結果からベイナイト板は、先に述べたように晶癖面を経路として母相からベイナイト板への Cu の取り込みおよび、ベイナイト板から母相への Al と Mn の吐き出しを伴いながら、板面平行方向へ成長すると考えられる。

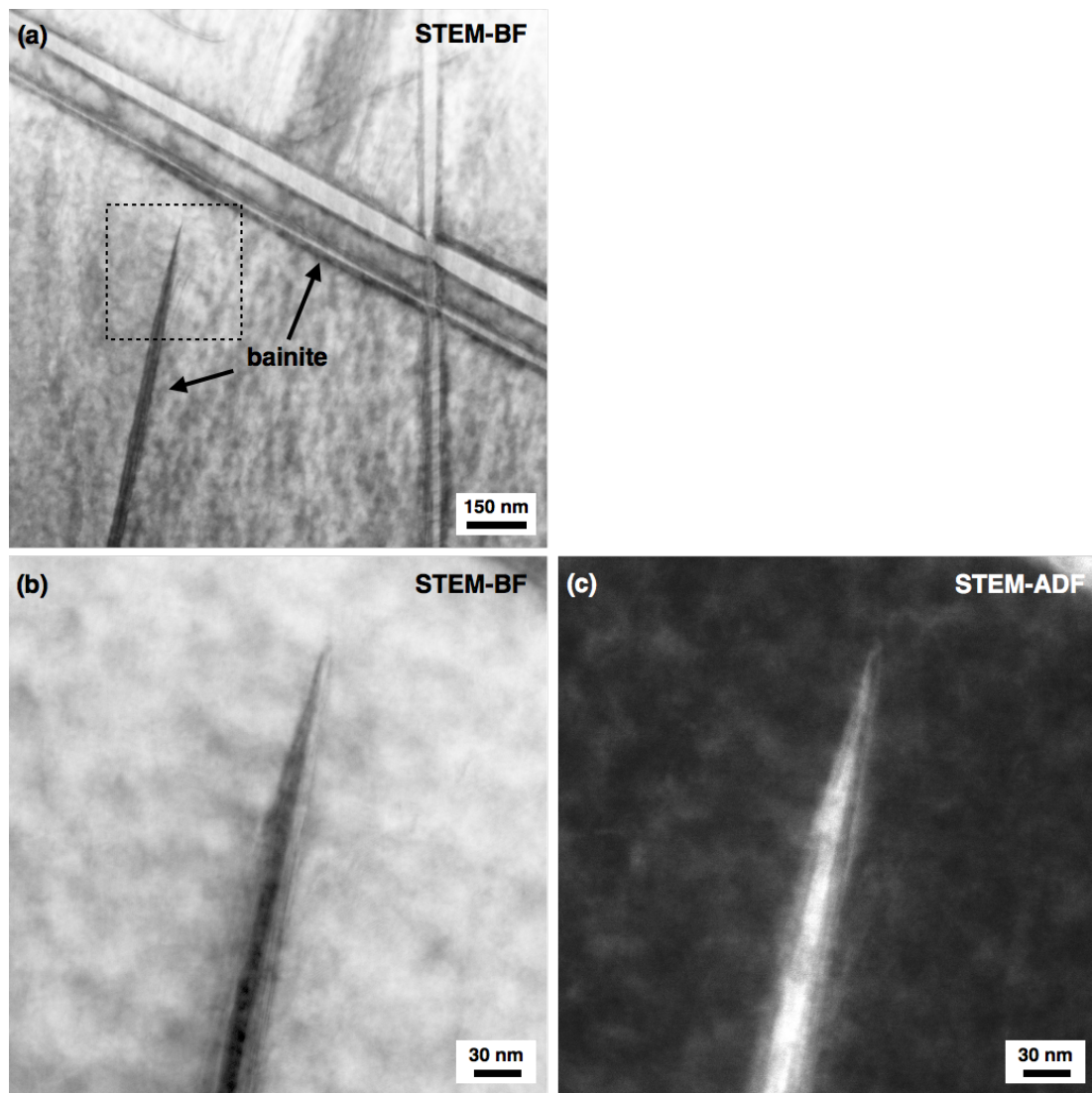


Fig. 5-6 503 K-0.6 ks 時効試料の STEM 観察結果。(a) STEM-BF 像、(b) (a) の破線部内の拡大像、(c) (b)と同じ視野の STEM-ADF 像。

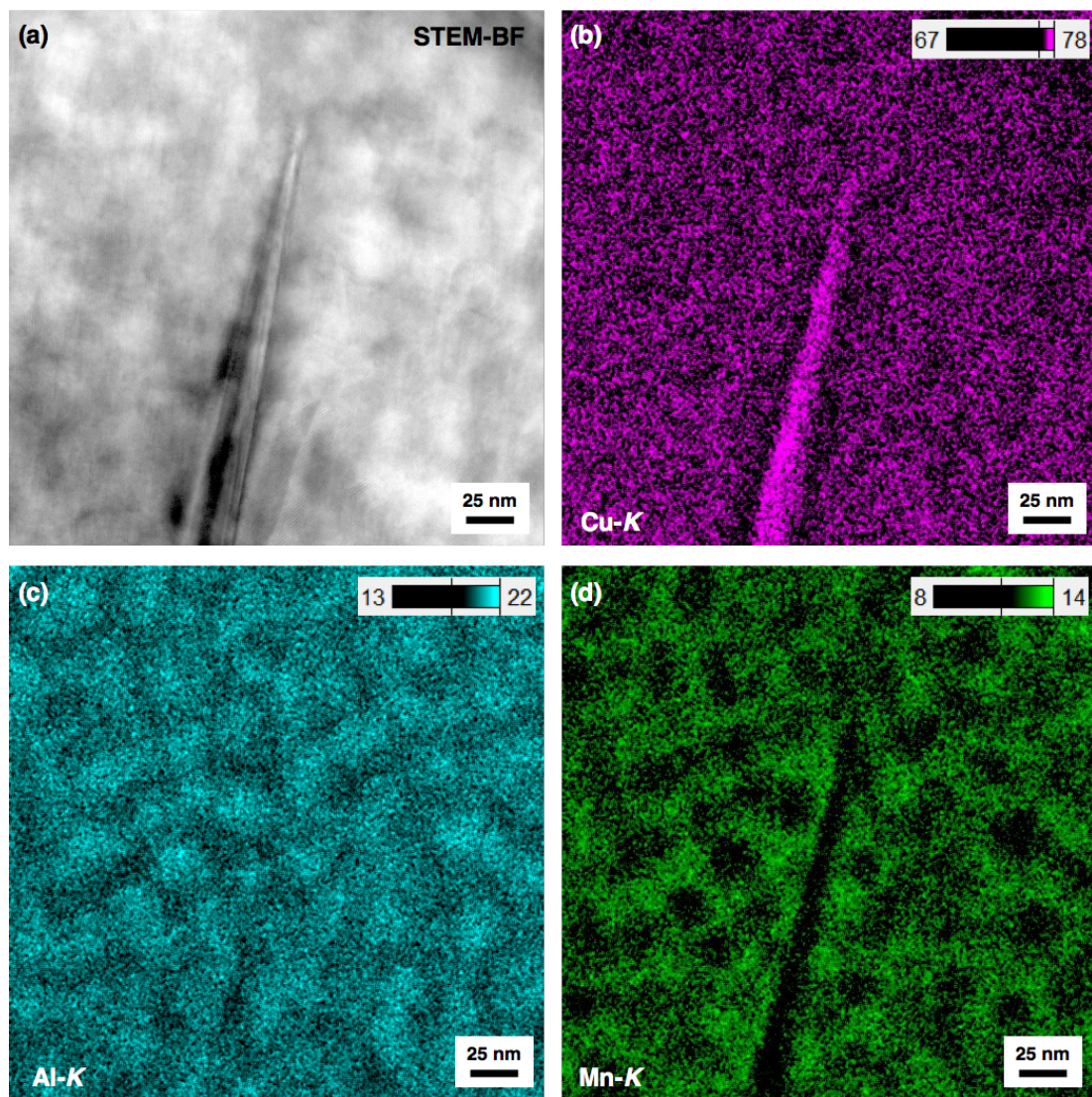


Fig. 5-7 503 K-0.6 ks 時効試料から取得した EDS 解析結果。(a) STEM-BF 像, (b) Cu 定量マップ, (c) Al 定量マップ, (d) Mn 定量マップ。

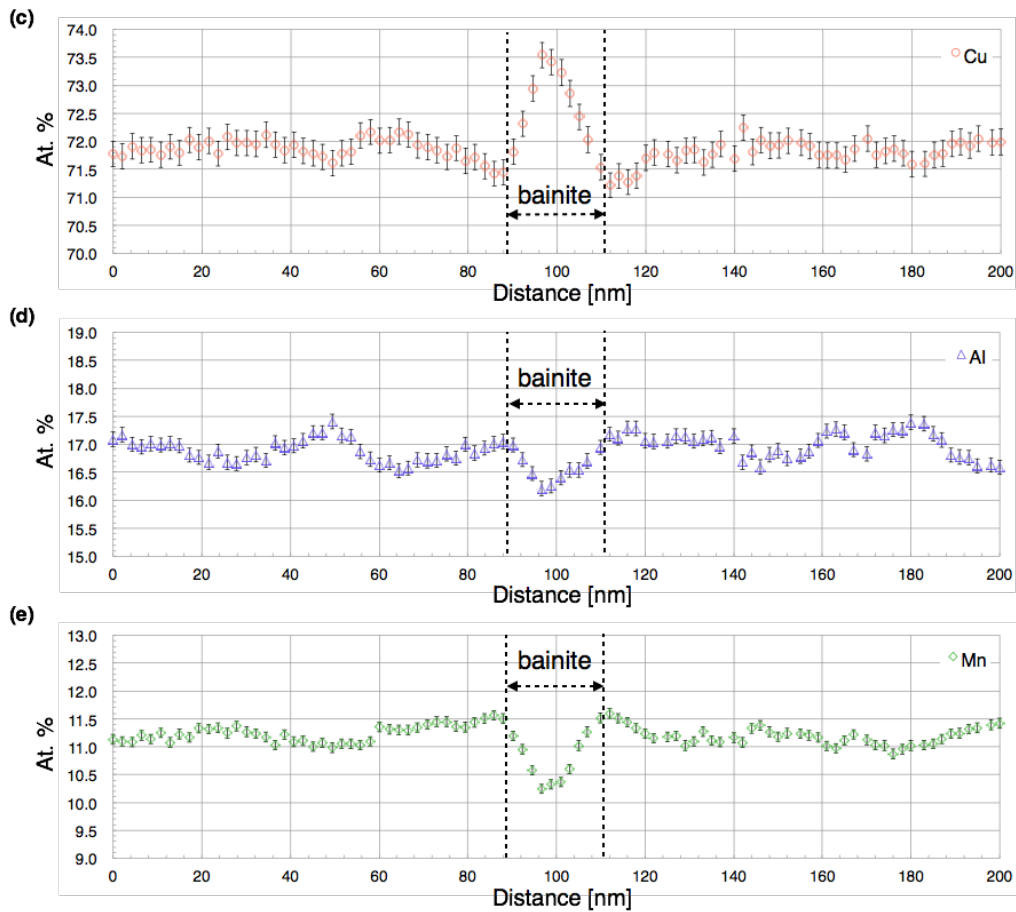
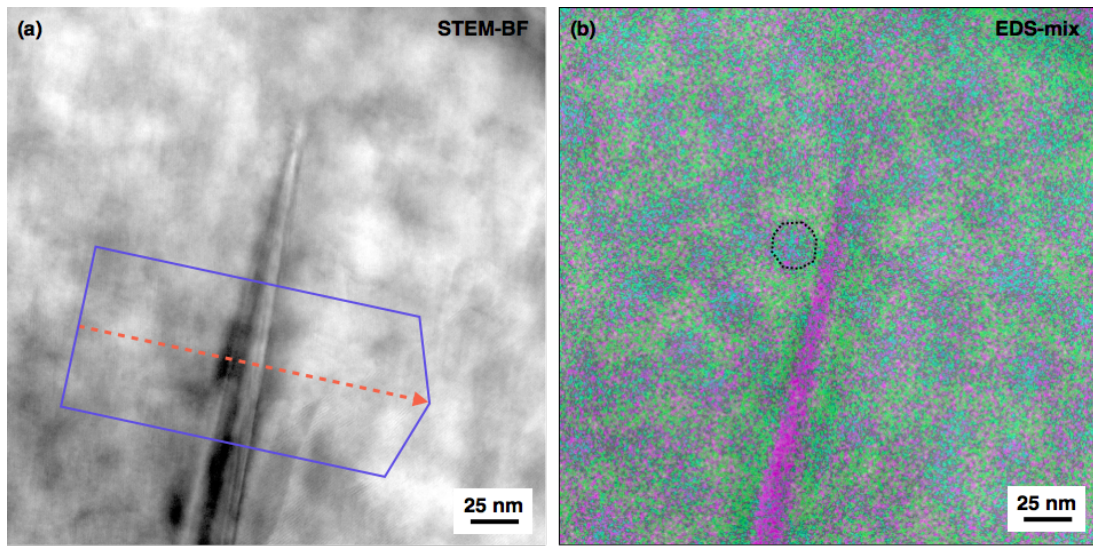


Fig. 5-8 503 K-0.6 ks時効試料から取得したベイナイト板の板面垂直方向のEDS線分析結果。(a) STEM-BF像、(b) Cu+Al+Mnマップ、(c) Cuのラインプロファイル、(d) Alのラインプロファイル、(e) Mnのラインプロファイル。

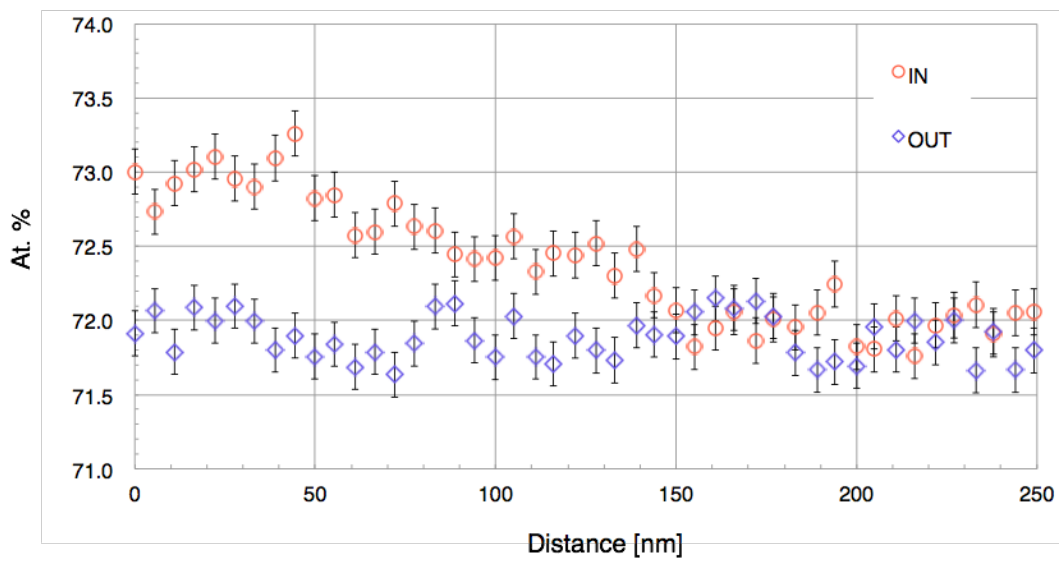
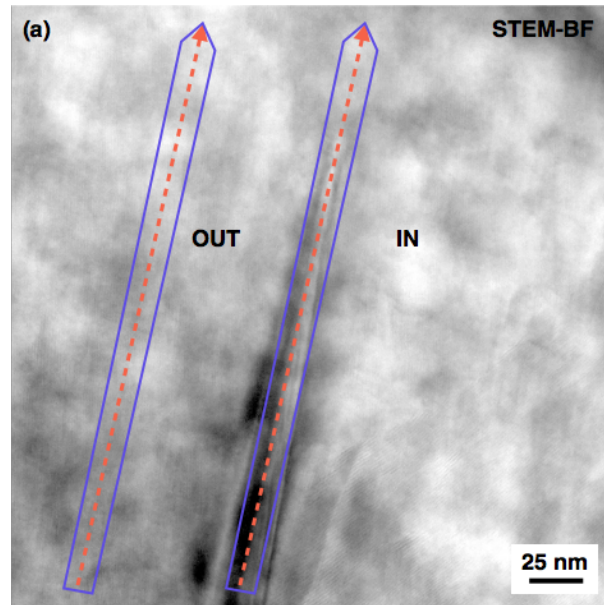


Fig. 5-9 503 K-0.6 ks 時効試料から取得したベイナイト板の板面平行方向の EDS 線分析結果。(a) STEM-BF 像、(b) Cu のラインプロファイル。

5-3-3 時効温度を変化させた場合の濃度変動

次に、時効温度を変化させた際の濃度変化を調査するために 573 K-0.6 ks 時効試料の STEM-EDS 分析を行った。

Fig. 5-10 に 573 K-0.6 ks 時効試料の STEM 観察結果を示す。Fig. 5-10(a)は STEM-BF 像で、(b)は(a)中の破線部内の拡大像、(c)は(b)と同視野の STEM-ADF 像である。

Fig. 5-10 (a)に示す STEM-BF 像と Fig. 5-6 (a)に示す 503 K 時効試料の STEM-BF 像を比べると、時効時間が同じであるにも関わらず、その組織が大きく異なっており、第 4 章の三次元形態観察結果から、ベイナイトの形態は板状ではなく、レンズ状になっている。503 K 時効(Fig. 5-6 (a))では、それぞれのベイナイト板は比較的孤立しており、母相も多く残留していたのに対して、Fig. 5-10 (a)では、像コントラストから母相とベイナイトを区別することは困難である。ただし、Fig. 5-10 (b)、(c)の拡大像では、矢印で示した箇所で、多数の転位や積層欠陥が観察されることから、このような格子欠陥が含まれる領域がベイナイト相に相当すると考えられる。

次に、Fig. 5-10 (b)で示した視野に対して組成分析を行った。Fig. 5-11 にその結果を示す。Fig. 5-11 (a)は分析領域の STEM-BF 像、(c)-(e)はそれぞれ Cu、Al、Mn の定量マップである。マップ取得条件は、プローブ径: 1.0 nm、CL 絞り径は 40 μm で、カウントレートは約 50000 cps、マップサイズは 512 \times 512 pixel、取得時間は約 4.5 ks である。また、(b)-(d)の各定量マップにおける 1pixel 毎の平均カウント数及び誤差範囲は以下のとおりである。Cu マップでは 354 カウント、誤差 0.10 at. %、Al マップでは 40 カウント、誤差 0.06 at. %、Mn マップでは 56 カウント、誤差 0.02 at. % である。

先に述べた 503K 時効試料の場合とは異なり、母相とベイナイト相の判別が困難であり、母相に対するベイナイト相の密度が高いため、特に方位合わせ等は行っていない。

(b)に示す Cu マップでは、(a)中で格子欠陥が観察された領域で Cu 濃度が上昇していることから、この領域がベイナイト相であることがわかる。また、503 K 時効試料では、ベイナイト相と母相との濃度差が最大で約 1.5 %程度と小さかったが、573 K 時効試料の場合は明確に濃度差が生じていることがわかる。

(c)、(d)に示す Al および Mn マップでは、(b)のマップで Cu 濃度が低下していた領域で Al、Mn 濃度が上昇していることがわかる。503 K 時効試料では、晶癖面付近に特に Al、Mn が濃化していたが、573 K 時効試料ではそのような傾向は見られなかった。

次に、ライン分析を行った結果について Fig. 5-12 に示す。Fig. 5-12(a)はライン分析を行った箇所を示した STEM-BF 像、(b)は Cu+Al+Mn の定量マップ、(c)、(d)はそれぞれ(a)に示した箇所の Cu、Al、Mn 濃度のラインプロファイルである。

(b)のマップでは、先に述べたように 503 K 時効試料で見られたような晶癖面付近での Mn や Al の濃度上昇は確認できなかった。

(c)の Cu 濃度のラインプロファイルでは、ベイナイト内部での濃度変化挙動が 503 K 時効試料の場合と異なることがわかる。Fig. 5-5(c)や Fig. 5-8(c)ではベイナイト内部で濃度勾配が生じていたのに対して、Fig. 5-12 (c)ではベイナイト内部で Cu 濃度は変化しておらず、およそ一定の値を示している。したがって、変態初期では晶癖面を経路として拡散が進行している途中の組織であったのに対して、573 K 時効試料ではおよそ拡散が終了していると考えられる。一方で、ベイナイト以外の領域では急峻な濃度低下が生じており、その低下量は最大で 15%程度と 503 K 時効の場合に比べて非常に大きい。従って、573 時効試料では 503 K 時効で見られた Cu 濃度低下領域が存在していないのではなく、ベイナイト相以外の領域すべてが濃度低下領域になっているとすることができる。

(d)の Al および Mn 濃度のラインプロファイルでは Cu の場合と逆の傾向を示しており、ベイナイト内部で濃度が上昇しており、ベイナイト内での濃度変化は起

きていない。また、ベイナイト以外の領域では、それぞれの濃度は急峻に上昇している。

濃度変化量が大きいことことから、時効温度の上昇によって拡散が促進されたと考えられる。また、長時間または高温域での時効を施すと、ベイナイト相の形態は晶癖面の平坦性が失われレンズ状の形態をとるようになる。Fig. 5-9 に示す STEM 像でも、晶癖面の平坦性は失われており、ベイナイト内部の濃度変化量も大きいことから、ベイナイト相の形態変化は、晶癖面を通じた元素の拡散が寄与している、すなわちベイナイト板の厚み方向への成長が拡散によって律速されていることが示唆される。

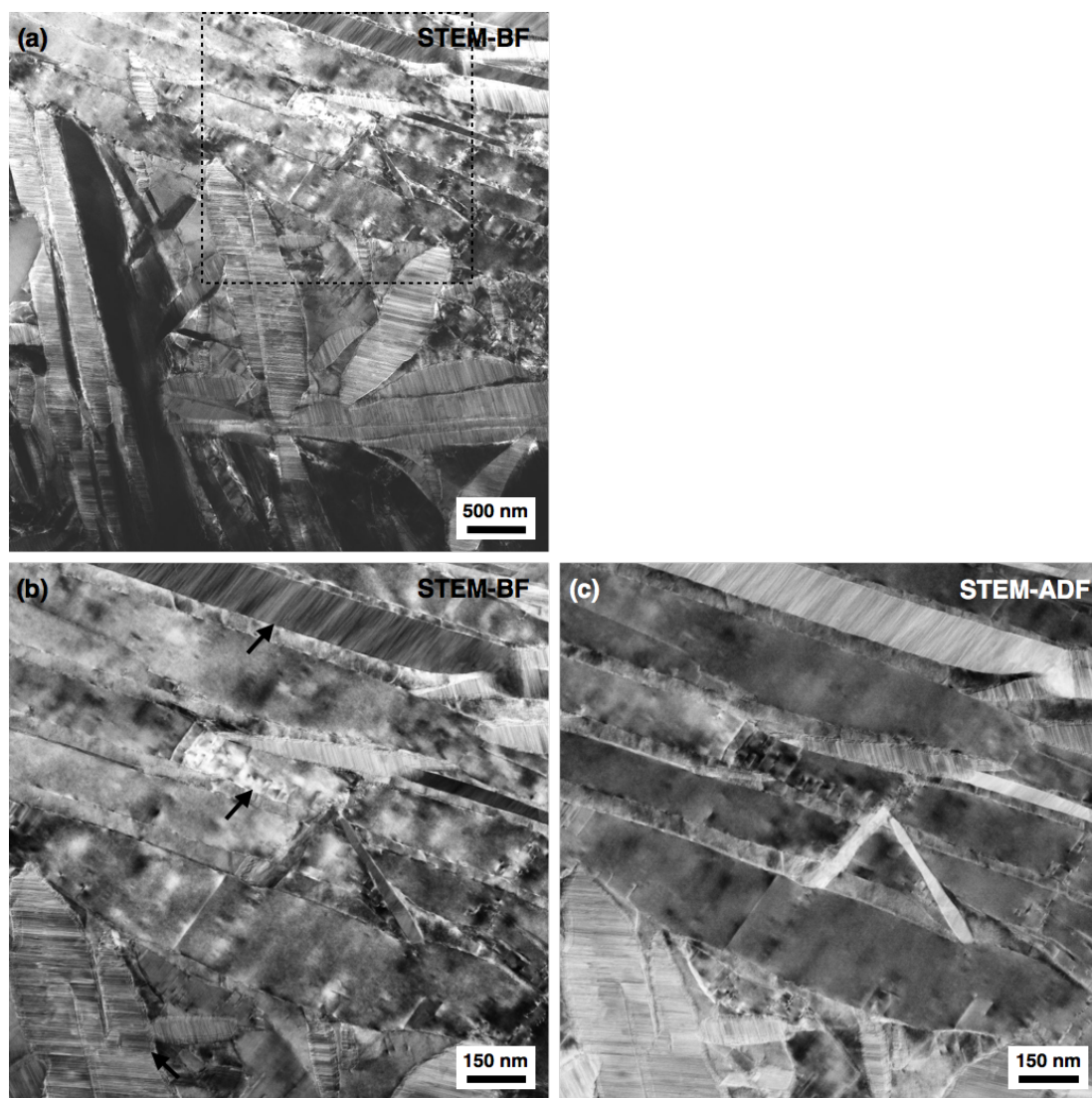


Fig. 5-10 573 K-0.6 ks 時効試料の STEM 観察結果。(a) STEM-BF 像、(b) (a) の破線部内の拡大像、(c) (b)と同じ視野の STEM-ADF 像。

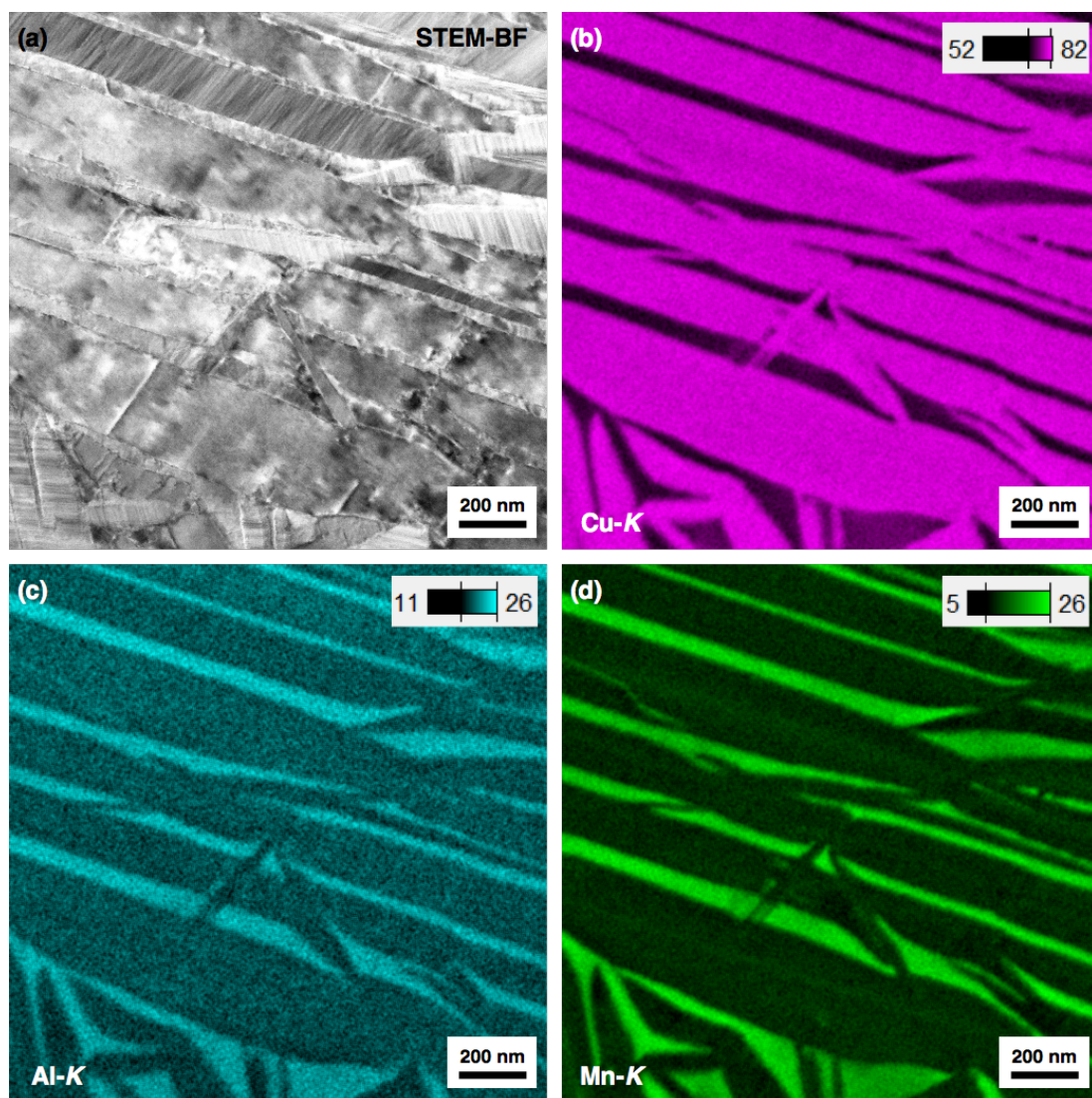


Fig. 5-11 573 K-0.6 ks 時効試料から取得した EDS 解析結果。(a) STEM-BF 像, (b) Cu 定量マップ, (c) Al 定量マップ, (d) Mn 定量マップ。

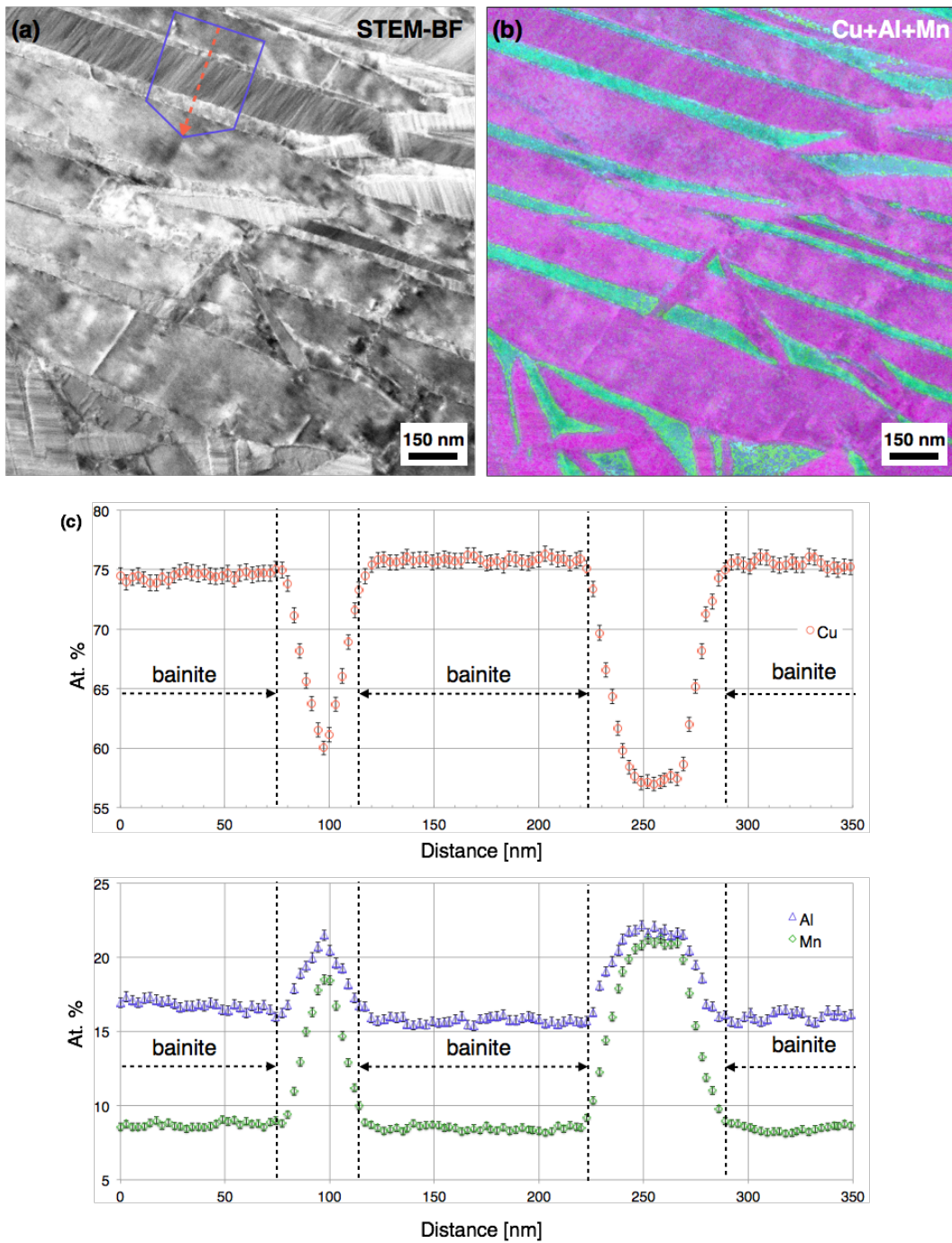


Fig. 5-12 573 K-0.6 ks時効試料から取得したベイナイト板の板面垂直方向のEDS線分析結果。(a) STEM-BF像、(b) Cu+Al+Mnマップ、(c) Cuのラインプロファイル、(d) Alのラインプロファイル、(e) Mnのラインプロファイル。

5-4 小括

ベイナイト変態に対する拡散の寄与を調査するために、時効時間および時効温度を変化させた試料に対して、特性 X 線の計数率が高い double-EDS STEM による詳細な組成分析を行った結果、以下のことが明らかになった。

- (1) ベイナイト相内部では周囲の母相に比べて Cu 濃度は上昇し、Al および Mn 濃度は低下する。その濃度変化量は時効時間の経過または時効温度の上昇によって、大きくなる。
- (2) 晶癖面付近で Cu 濃度は母相中よりも低下、Al、Mn 濃度は上昇することから、晶癖面を経路として拡散が生じている。
- (3) ベイナイト板の成長端では、濃度変化は生じない。
- (4) 晶癖面を拡散経路とすることから、ベイナイト板の厚み方向への成長は拡散律速である。
- (5) ベイナイト相が生成した後の、母相内では Al と Mn の濃度ゆらぎが生じる。
- (6) 高い計数率で分析を行うことで、これまで明らかになっていなかったベイナイト板周囲の組成変動や母相内での組成ゆらぎをマイクロ組織と対応させながら解析することが可能となった。

参考文献

- [1] P. E. J. Flewitt and J. M. Towner, *J. Inst. Metals*, **95** (1967) pp. 273.
- [2] I. Cornelis and C. M. Wayman, *Scripta Met.*, **7** (1973) pp. 579-583.
- [3] C. M. Lorimer, G. Cliff, H. I. Aaronson and K. R. Kinsman, *Scripta Met.*, **9** (1975) pp. 271-280.
- [4] P. Diog and P. E. J. Flewitt, *Met. Sci.*, **17** (1983) pp. 601-608.
- [5] Y. Nakata, T. Tadaki and K. Shimizu, *Mater. Trans. JIM*, **30**(2) (1989) pp. 107-116.
- [6] Y. Sutou, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma and K. Ishida, *Acta Mater.*, **57** (2009)

pp. 5748-5858.

第6章 ベイナイト変態機構の考察および総括

6-1 ベイナイト変態の変態機構

第2～5章の結果に従って、Cu-Al-Mn合金におけるベイナイト変態の変態機構を考察する。Fig. 6-1に本研究の観察結果から導かれる変態機構の模式図を示す。

SEM内その場冷却実験の観察結果(Fig. 2-6 (c))から、母相の結晶粒界でベイナイト相が核生成する。これは、試料の表面における動的観察結果のみでなく、結晶粒界付近のベイナイト相の三次元再構築結果(Fig. 4-6 (b))からもわかる。すなわち、ベイナイト相は試料の自由表面でなく、試料内部であっても結晶粒界で生成していたため、変態初期におけるベイナイト相の核生成サイトは母相の結晶粒界である。

ベイナイト相の三次元再構築結果(Fig. 4-8)より、結晶粒界で生成したベイナイト相の形態は平板であり、種々のバリエーションが形成される。その場観察および三次元再構築結果(Fig. 2-5、Fig. 4-8)より、これらの種々のバリエーション同士は、あるバリエーションが成長する過程で別のバリエーションに衝突すると、そのまま同じ方向へ成長、すなわち貫通するようにして成長する。

EDS-STEMによる組成分析結果(Fig. 5-4、Fig. 5-5)において、ベイナイト内部ではCu濃度の上昇およびAl、Mn濃度の減少が起きるのに対して、晶癖面付近ではCu濃度の減少およびAl、Mn濃度の上昇が起きることから、成長に伴って晶癖面を経路として母相からベイナイト板へのCuの取り込みおよびベイナイト板から母相へのAlとMnの掃き出しが生じる。従って、ベイナイト板の板面垂直方向への成長は拡散律速である。これは、573K時効試料におけるベイナイト相の三次元再構築結果(Fig. 4-10)より、時効温度を高くした場合に板面垂直方向への成長が促進されることから妥当であると考えられる。

一方で、板面平行方向への成長は時効時間の平方根におよそ比例する(Fig. 2-8)ため、拡散律速であると推察されるが、その場観察結果(Fig. 2-6)から板面垂直方

向の成長に比べて成長速度が早いことおよび、ベイナイト相周囲の母相に対する歪み解析結果(Fig. 3-12)より、周囲の母相に板面平行方向への剪断歪みが残留することから、板面平行方向への成長過程には剪断変形が含まれていると考えられる。

トレース解析結果(Fig. 4-11)から、ベイナイト相の晶癖面はおよそ母相の{9 3 2}である。Cu-Al-Mn合金におけるマルテンサイト相の晶癖面はおよそ{14 13 3}であり、今回求めた指数とは異なる。マルテンサイト変態における晶癖面の指数は、ベイナイト相の結晶構造および格子定数がマルテンサイト相と等しければ、その晶癖面の指数も等しくなるはずである。しかし、組成分析結果(Fig. 5-4、Fig. 5-5)から、ベイナイト相の組成は母相と異なるため、ベイナイト相の格子定数が変化することが予想され、その結果としてベイナイト相の晶癖面はマルテンサイト相の晶癖面とは異なる指数をとると推察される。

また、SEM内その場冷却実験の観察結果(Fig. 2-9)から、本組成の合金におけるマルテンサイト変態開始温度はおよそ 191 K 程度であるため、本研究で行った時効温度で剪断変形が生じるためには温度以外の因子、例えば外力による歪みの導入や組成変化が必要となる。外力による歪みの導入なしにベイナイト変態が開始することと、変態初期でベイナイト相と母相の間に組成変化が生じる(Fig. 5-4、Fig. 5-7)ことから、組成変化によって剪断変形が生じると推察される。一方で、解析結果(Fig. 3-12、Fig. 3-16)から、周囲の母相には剪断歪みが導入されており、この歪みを駆動力として拡散が生じると考えることもできる。

本研究ではベイナイト変態において、剪断変形と拡散のどちらが先行するのか決定的な根拠は得られていないため、今後収差補正電顕による晶癖面の原子レベルでの観察等の組織解析が望まれる。

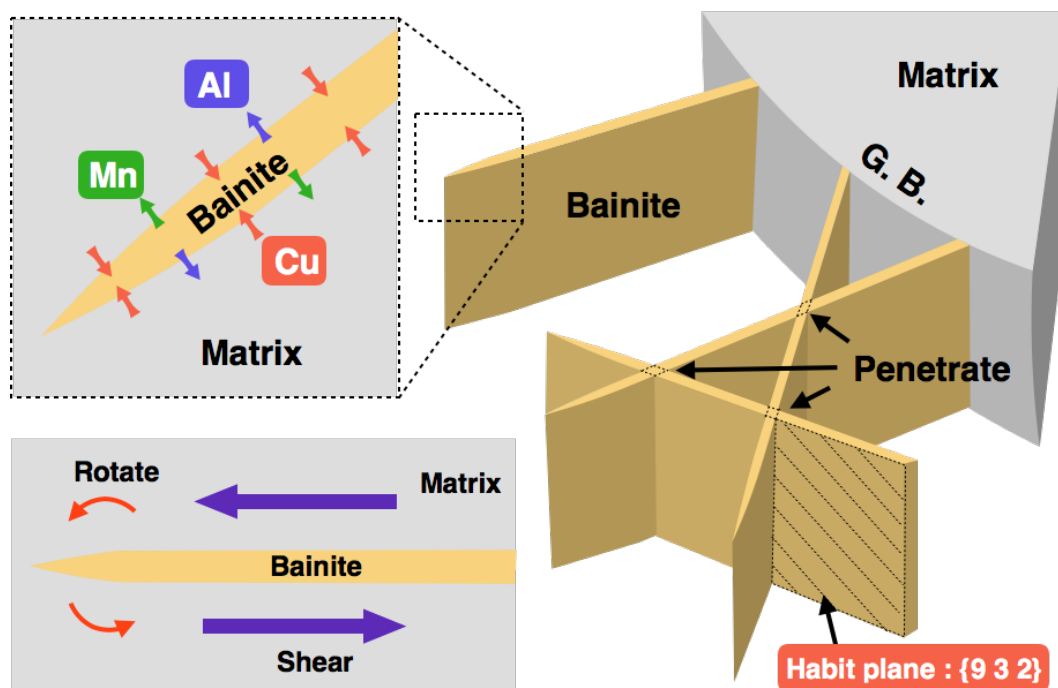


Fig. 6-1 ベイナイト変態挙動の模式図。

6-2 多次元解析による組織解析の今後の展望

本研究で使用した種々の電子線イメージング技法によって、ベイナイト変態に関する新たな知見を得ることができた。今後、以下のような他の金属材料における組織解析法としての応用が考えられる。

第2章の SEM その場冷却実験で取り扱ったマルテンサイト変態は、その変態量がマルテンサイト変態開始温度からの過冷却度にのみ依存する非等温マルテンサイト変態であった。マルテンサイト変態には、その変態量が温度と時間に依存する等温マルテンサイト変態があり、SEM内その場観察によって変態挙動を直接観察できる可能性がある。また、等温マルテンサイトはベイナイト変態と同様に等温保持後の時間経過によって進行するため、変態途中でその組織を凍結することが可能である。したがって、変態途中の組織に対して、第3章で使用した SEM-EBSD による歪み解析を適用し、変態に伴って母相に導入される歪みと緩和

の過程を明らかにすることも期待される。

また、熱弾性マルテンサイト変態は変態歪みを緩和するために、バリエーションの組み合わせによって自己調整構造を形成する。この自己調整は二次元平面ではなく、三次元構造によって達成されるが、これまでにその三次元形態を実験的に明らかにした研究はない。この熱弾性マルテンサイトに変態における自己調整構造は、第4章のシリアルセクション法による三次元形態観察によって明らかにできる可能性がある。

第5章では、計数率を高めることでベイナイト変態における組成変化を調査したが、この手法を Massive 変態における組織解析に応用できる可能性がある。この Massive 変態は2つ以上の成分を有する合金系において母相から組成変化を伴わずに、結晶構造が変化する相変態で、現在は単範囲の原子の拡散によって変態が進行すると考えられているが、正確なメカニズムは明らかでない。この原子の拡散過程を、EDS-STEM によって捉えることができれば、変態機構解明に対する重要な知見となる。

以上のように、本論文で使用した手法はベイナイト変態だけでなく、他の相変態機構解明に対する重要な知見を得ることが可能になると考えられるため、今後の金属工学発展に資するものと期待される。

6-3 総括

本研究では Cu-17Al-11Mn(at. %)合金におけるベイナイト変態の変態機構解明を目的として、種々の電子線イメージング技法による多次元解析を行い、その結果を検討した。以下に本研究の締めくくりとして全体の総括を行う。

第2章では、SEM 内で 503 K に加熱・保持しながらベイナイト相の生成、成長挙動を観察した。ベイナイト相の成長挙動を正確に捉えるために、試料の作成条件及び観察条件を精細に検討した上で、ベイナイト変態時に表面起伏を生じることを利用し、その場観察に成功した。

その結果、ベイナイト相は母相の結晶粒界で優先的に生成し、その後変態によって生じた歪みを緩和するために粒内でも生成することを明らかにした。生成したベイナイトは、異方性をもって成長し、二次元的には針状の形態となる。具体的には、長軸方向への成長が著しく、厚み方向への成長は緩やかであった。観察結果から測定したベイナイト相の長さの変化は加熱保持時間の平方根に比例することから、長軸方向への成長が拡散律速であると推察した。

また、その場冷却実験によって同じ組成の合金におけるマルテンサイト変態過程を観察した結果をベイナイト変態の場合と比較した。マルテンサイト変態では、マルテンサイト相が変態歪みを緩和するために、母相を埋めるようにして隣り合って生成し変態が進行するのに対して、ベイナイト変態ではベイナイト同士の隙間を埋めるようにして、他のベイナイトが生成しながら変態が進行することを明らかにした。以上のような結果は、OM や TEM を用いた解析で得ることは困難であり、SEM を使ったその場加熱・冷却実験によって初めて得られた結果で、SEM 内その場観察が変態挙動の調査に対して有効な観察手法であることを示している。

第3章では、ベイナイト変態に剪断変形過程が含まれていることを確かめるために、SEM-EBSD 法を応用した歪み解析を行った。解析に必要な精細な EBSD パターンを取得するために、観察試料作製法を工夫し、十分に解析可能な EBSD パターンを取得することに成功した。その後、変態初期過程の孤立したベイナイト相について歪み解析を行い、ベイナイト相周囲の母相内部に晶癖面に沿った剪断歪みが残留しており、その歪みを緩和する方向へ母相の格子回転が生じていることを明らかにし、ベイナイト変態に剪断変形が含まれることを示した。また、晶癖面には垂直方向に最大で 10 GPa 程の応力が働いており、この応力を駆動力としてベイナイト相の成長時に拡散が生じていることが示唆された。時効時間がより長い試料の解析結果から、ベイナイト相の生成および成長後には晶癖面のみでなく、広い領域で母相内の格子回転が生じており、母相内で歪みを緩和しながらベイナイト変態が進行することを明らかにした。

第4章では、ベイナイトの三次元形態を直交配置型の FIB-SEM を用いたシリアルセクションング法を適用し、調査した。その結果、ベイナイト相の形態は、薄板であり時効時間の経過に伴ってレンズ状へと変化し、晶癖面の平坦性は失われることを示した。また、第2章で示した通りベイナイト板は、結晶粒界で優先的に核生成すること、また、三つのバリエーションが生成し、それぞれのバリエーションは他のバリエーションを貫通して成長することを確認した。また、時効温度の異なる試料におけるベイナイト相の形態を比較し、503 K で時効した場合にはベイナイト板の板面に平行方向への成長が促進されるのに対して、573 K で時効した場合には板面に垂直方向への成長が促進されることから、板面に垂直方向への成長が拡散律速過程であることが示唆された。さらに、ベイナイト相の三次元形態と EBSD による結晶方位解析を併用し、晶癖面が母相の $\{9\ 3\ 2\}$ にほぼ等しいことを示した。また、以上の結果から三次元観察が形態観察はもちろんのこと、これまで2次元情報のみから得ていた晶癖面のトレース解析も簡便に行えることから、FIB-SEM によるシリアルセクションング法が相変態解明に有効な解析手法であると言える。

第5章では、ベイナイト変態における拡散の寄与を調査するために、X線の計数率が高い Double-EDS STEM による詳細な組成分析を行った。その結果、ベイナイト相内部では周囲の母相に比べて Cu 濃度は上昇し、Al および Mn 濃度は低下することを明らかにした。その濃度変化量は時効時間の経過または時効温度の上昇によって、大きくなる。晶癖面付近で Cu 濃度は母相中よりも低下、Al、Mn 濃度は上昇することから、晶癖面を経路として Cu と Al および Mn の相互拡散が生じていることが示唆された。この晶癖面付近での組成変化が生じる幅は、ベイナイトの成長端に近づくほど狭くなり、先端では組成変化はほとんど起きない。また、晶癖面を経路として拡散が生じていることから、ベイナイト板に垂直な方向への成長は拡散律速であることを明らかにした。ベイナイト相周囲の母相では、Al と Mn 濃度のゆらぎが生じており、この濃度ゆらぎが変態の基点になる可能性が示唆される。このような組成変化に関する情報は、これまでベイナイトに対し

て行われてきた点分析や線分析ではなく、二次元マッピングによって初めて得られた結果である。

第6章では、第2章から5章の結果から導かれる、Cu-Al-Mn合金におけるベイナイト変態の変態機構について考察するとともに、電子線イメージング技法を用いた組織解析の将来展望について述べた。

謝辞

本論文は、筆者が九州大学大学院 総合理工学府において原徹准教授のご指導のもと行った研究をまとめたものです。その間の親身な御教授と御援助に心から感謝します。同所属の西田稔教授には、本研究の遂行にあたって懇切丁寧なご指導とご鞭撻を賜り、深く感謝します。同大学院 工学府 松村晶教授には、本学位論文の提出にあたって有意義なご意見を頂きました。両先生方に深く御礼を申し上げます。

本研究の遂行には多くの方々にお世話になりました。東北大学大学院 工学研究科 貝沼亮介教授、大森俊洋准教授には、研究に使用した試料を提供いただくとともに、論文作成時に有意義なご助言をいただきました。オックスフォード大学 A. J. Wilkinson 教授には短期研究生として受け入れて頂くと共に、高分解能 EBSD 解析を支援して頂きました。九州大学大学院 西田・板倉研究室 板倉賢准教授、光原昌寿助教、S. Farjami 助教には研究全般にわたる丁寧なご指導をいただきました。それぞれの先生方に深く感謝します。

物質・材料研究機構 原由佳氏、中村晶子氏、池野邊典子氏、小林敬子氏には、実験装置の使用に関するご指導のみでなく、健康管理など研究生活全般で支えていただきました。九州大学大学院 西田・板倉研究室 現博士課程の学生である副島洋平君、現修士課程の三好喬之君には研究活動を支援して頂きました。その他にも、西田・板倉研究室の良き先輩、同輩、後輩として私を支えてくれた方々のおかげで有意義な学生生活を送ることができました。誠にありがとうございます。また、これまで長きにわたって、私を支え、激励してくれた私の家族に心より感謝しております。本論文は、上記の方々をはじめとする多くのご助力とご支援によって完成したものであることを特記し、重ねて深くお礼申し上げます。

平成 28 年

本村 俊一