

その場透過型電子顕微鏡法による結晶性材料の構造変化に関する基礎的研究

前田, 拓也

<https://hdl.handle.net/2324/2236180>

出版情報 : Kyushu University, 2018, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

その場透過型電子顕微鏡法による結晶性材料
の構造変化に関する基礎的研究

前田 拓也

目次

第1章 序論	4
1-1. 微構造解析の重要性	4
1-2. 透過型電子顕微鏡の原理	5
1-3. 透過型電子顕微鏡におけるその場観察	6
1-4. 本研究の目的	7
1-5. 本論文の構成	7
第2章 観察手法	11
2-1. 緒言	11
2-2. その場観察法	11
2-2-1. その場冷却観察	11
2-2-2. その場加熱観察	12
2-2-3. その場引張観察	13
2-3. TEM/STEM における微構造解析法	13
2-3-1. 明視野・暗視野法	13
2-3-2. 原子分解能 STEM 法	14
2-3-3. Lorentz TEM 法	15
2-3-4. 電子線ホログラフィ法	15
2-4. 小括	17
第3章 Fe₃O₄ の Verwey 転移における磁区構造変化の解析	24
3-1. 緒言	24
3-2. 実験方法	25
3-3. 結果及び考察	26
3-3-1. 単結晶バルク体における Fe ₃ O ₄ の磁区構造	26
3-3-2. ナノ粒子における Fe ₃ O ₄ の磁区構造	30
3-4. 小括	31

第4章	Cu 添加 Al-Mg-Si 系合金に おける時効析出物の構造変化の解析	49
4-1.	緒言	49
4-2.	実験方法	51
4-3.	結果及び考察	52
4-3-1.	静的観察による析出物の微構造解析	52
4-3-2.	その場加熱観察による析出物の成長過程の解析	55
4-4.	小括	56
第5章	低炭素鋼の低温時効における 炭素クラスター発現と転位との相互作用の解析	71
5-1.	緒言	71
5-2.	実験方法	72
5-3.	結果及び考察	73
5-3-1.	静的観察による炭素クラスターの微構造解析	73
5-3-2.	その場加熱観察による炭素クラスター発現の解析	75
5-3-3.	その場引張観察による炭素クラスターと転位 との相互作用の解析	75
5-4.	小括	76
第6章	統括	88
参考文献		91

第1章 序論

1-1. 微構造解析の重要性

物質が持つ特性の多くはナノスケール、もしくは原子スケールにおける組織や原子配列の状態に起因するものであり、構造用材料・機能性材料を問わず微構造解析は材料研究において欠かせないものとなっている。例えば Hirsch ら¹と Bollmann²の電子顕微鏡観察により存在が実証された転位は、材料強度の起源を説明するために必要不可欠な要素であり、彼らの発見は後の結晶塑性論に多大な影響を与えている。Jorgensen ら³によって行われた X 線回折や中性子線回折による銅酸化物系超伝導物質の結晶構造決定は新規高温超伝導材料の研究開発に大きく貢献している。Iijima⁴によるカーボンナノチューブの発見・構造決定は、特異的な物性を示すカーボンナノチューブを機能性材料として実用化するための重要な足掛かりとなっている。

このように微構造解析は材料研究において幾度となく大きなインパクトを与えてきた。その中でも特に実空間上で組織や構造を直接観察する「顕微鏡法」は、逆空間のみの情報を与える「回折法」に比べ局所的な解析を可能にするため、複雑な組織・構造を有する材料を解析するための重要な手段となっている。顕微鏡において「近接した2つの点を独立した点として見分けられる最小の距離」は空間分解能と定義され、主に空間分解能の大小により顕微鏡の性能は評価される。中世より光学顕微鏡が発明されて以来、その空間分解能を向上させる試みは積極的に行われてきたが、材料科学の発展とともに光学顕微鏡を超える空間分解能を持つ顕微鏡の開発が求められてきた。1931年、Ruska ら⁵は電子の量子的な振る舞いを顕微鏡へと応用させた透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope: TEM) を開発し、以降顕微鏡の空間分解能は飛躍的に向上した。

TEM は光源より加速された電子線を試料に照射し、透過した電子を磁界レンズにより結像し拡大する装置である。レンズを用いた顕微鏡の空間分解能 δ は、波長 λ 、レンズの屈折率 μ 及び集光の最大見込み角 β を用いて以下の式で表すことができるが⁵、波長が小さくなるほど空間分解能が向上することが分かる。

$$\delta = 0.61 \frac{\lambda}{\mu \sin \beta} \quad (1-1)$$

可視光 ($\lambda = 360 \sim 760 \text{ nm}$) を用いる光学顕微鏡の空間分解能が 200 nm 程度であるのに対し、例えば 200 kV、300 kV、1000 kV で加速された電子の波長はそれぞれ 0.00251

nm、0.00197 nm、0.00087 nm となり⁵、汎用的な TEM においてその空間分解能は 0.1 nm ほどに達する。近年では球面収差補正装置^{6,7} や色収差補正装置⁸ などの技術の発達により、TEM の空間分解能は 0.05 nm を下回るまでに至っている^{9,10}。

1-2. 透過型電子顕微鏡の原理

Figure 1-1(a, b) にそれぞれ TEM 及び走査透過型電子顕微鏡 (scanning transmission electron microscope: STEM) の構造の模式図を示す¹¹⁻¹³。TEM において (Figure 1-1(a))、顕微鏡最上部に位置する電子銃より発生した電子は、一般的に二段式の収束レンズにより絞られ、試料に照射される。第 1 収束レンズでは励磁の変化によりスポットサイズを調整することが出来、第 2 収束レンズでは照射領域を調整することが出来る。収束レンズと対物レンズの間には収束ミニレンズが置かれ、励磁の強弱により TEM モードと STEM モードの切り替えが容易に行えるようになっている。試料を透過した電子は対物レンズを通り、試料の拡大像が中間レンズ上に投影され、拡大像は中間レンズ・投影レンズによりさらに拡大されスクリーン上に映し出される。最近の TEM では対物レンズのポールピースにコンデンサーオブジェクティブレンズ (condenser-objective lens: CO レンズ) を組み込み、試料表面上に微小プローブを形成させ収束電子線回折 (convergent-beam electron diffraction: CBED) や STEM の空間分解能を向上させているものが一般的である。

STEM においては (Figure 1-1(b))、対物レンズポールピースにおける CO レンズの前方磁界が収束レンズとしての役割を果たし、試料表面に形成された微小プローブを偏向コイルにより走査させる。透過した電子は対物レンズ後方に設置された電子検出器により検出され、得られたシグナルをコンピュータ上で再生することにより拡大像を描写する。電子検出器は、円盤状の検出器に挿抜可能なダイレクトビーム阻止版を備えた明視野(bright-field: BF)検出器及び、リング状の環状暗視野(annular dark-field: ADF)検出器に大別され、ダイレクトビーム阻止版の挿抜や検出角の調整により明視野(BF)⁵、環状明視野(annular bright-field: ABF)^{14,15}、低角環状暗視野(low-angle annular dark-field: LAADF)¹⁶⁻¹⁸、高角環状暗視野(high-angle annular dark-field: HAADF)¹⁹⁻²¹ などの像を取得することが出来る。近年ではピクセル型の電子検出器を用いることで電子線回折パターンを同時取得し、超分解能の達成や電場・磁場情報の取得を目指したタイコグラフィ STEM (ptychography STEM)²²⁻²⁴ なども盛んに研究されつつある。

BF-STEM の光路図と BF-TEM の光路図を模式的に示すと(Figure 1-2(a, b))、STEM

では開き角 α で試料に入射した電子を、散乱後に開き角 β で検出するのに対し、TEM では開き角 β で入射した電子を、散乱後に開き角 α で検出していることが分かる。すなわち BF において TEM と STEM では、実際の電子の進行方向を逆に辿ると互いに同じ結像系をなす、いわゆる相反定理を示す^{5,12}。

結晶性材料において TEM 及び STEM における像のコントラストは、1. 質量-厚みコントラスト、2. 回折コントラスト、3. 位相コントラスト、に大別され⁵、これらのコントラストの生じる要因を十分に理解することによって、結晶の形態及び構造の同定、転位や積層欠陥など結晶欠陥の性格決定が可能となる。さらにエネルギー分散型 X 線分光法 (energy dispersive X-ray spectroscopy: EDS)⁵ や電子エネルギー損失分光法 (electron energy-loss spectroscopy: EELS)¹¹ などを併用することにより物質の局所的な元素分析や電子状態の評価を行うことが可能となっている。

1-3. 透過型電子顕微鏡におけるその場観察

微構造を実空間で直接的に取得できる顕微鏡法は、その場観察法を組み合わせることにより材料組織の局所的な変化を動的に解析することが可能であり、その場加熱観察やその場冷却観察をはじめとする様々な手法が提案され、研究に応用されている。TEM においては 1956 年に Hirsch ら¹ が転位の運動する様子を動的に捉え、TEM 中でのその場観察の関心が深まるきっかけとなった。その後 1950 年代後半には TEM の試料ホルダーに特殊な機構を備え試料に外部刺激を与える試みが行われ始め^{25,26}、その場加熱観察やその場引張観察が相次いで報告された^{27,28}。同時期に電子線照射からの試料保護という目的で冷却ホルダーの研究開発が進められ²⁹、特に生体組織や有機分子の解析研究に大きく貢献した³⁰⁻³²。冷却ホルダーは生体組織や有機分子の観察のみならず、結晶性材料の低温相転移や超伝導転移などの研究にも応用され³³⁻³⁶、現在ではその場冷却観察を行う上で欠かせないツールとなっている。

TEM におけるその場観察の問題点として、フィルムを用いることによる時間分解能の悪さが挙げられていたが、ビデオテープや CCD (Charge-coupled device) カメラの普及により大幅に改善された³⁷⁻⁴⁰。近年では CCD カメラに加え、CMOS (complementary metal oxide semiconductor) カメラや DED (direct electron detector) カメラの応用によって^{41,42}、その場観察における時間分解能はさらに向上している。

現在では上記したその場観察法に加え、環境制御 TEM (environmental TEM: ETEM) や雰囲気制御ホルダーを用いたガス中観察や液中観察⁴³⁻⁴⁵、電圧印加機構を備えたホ

ルダ－を用いるその場電圧印加観察⁴⁶などが提案・開発され、広い分野で TEM におけるその場観察が応用されている。また、その場加熱観察やその場応力印加観察の欠点である試料ドリフトを最小限に抑えた薄膜セラミックヒーター式加熱ホルダ－^{45,47}や両引き式引張ホルダ－⁴⁸なども普及しており、材料の微構造変化を原子レベルで解析するまでに至っている。

1-4. 本研究の目的

本研究では金属や酸化物に対して TEM によるその場観察を行い、それぞれの物質で未知であった相転移や微構造変化の様子を解明することを目的とした。金属材料には構造用材料として広く用いられている時効析出型 Al 合金及び低炭素鋼を選択し、それぞれ時効析出物の相変態の様子やクラスターと転位の相互作用の様子をその場加熱観察及びその場引張観察を用いて解析した。酸化物材料には触媒や電子デバイス、ドラッグデリバリーシステムなど広い範囲で応用が検討されており、低温で特異な相転移を示す Fe_3O_4 を選択し、低温における相転移の様子と磁区構造の変化をその場冷却観察及びその場磁場印加観察を用いて解析した。

1-5. 本論文の構成

ここまでに述べた 1-1 節～1-4 節及び本節を第 1 章として、本論文は 6 章により構成されている。

第 1 章「序論」では、材料研究における微構造解析の重要性、TEM 及び STEM の構造、並びに TEM におけるその場観察手法の歴史と現状を概説し、最後に本論文の目的を記述した。

第 2 章「観察手法」では、本研究で用いたその場加熱観察、その場冷却観察、及びその場引張観察の手法ならびにそれぞれの TEM 試料ホルダ－の構造に関して記述した。

第 3 章「 Fe_3O_4 の Verwey 転移における磁区構造変化の解析」では、低温で金属-絶縁体転移を示す Fe_3O_4 の転移に伴う双晶の形成と磁区構造の変化を、その場冷却観察及びその場磁場印加観察により解析し、転移後の双晶と磁区構造の相互作用に関して

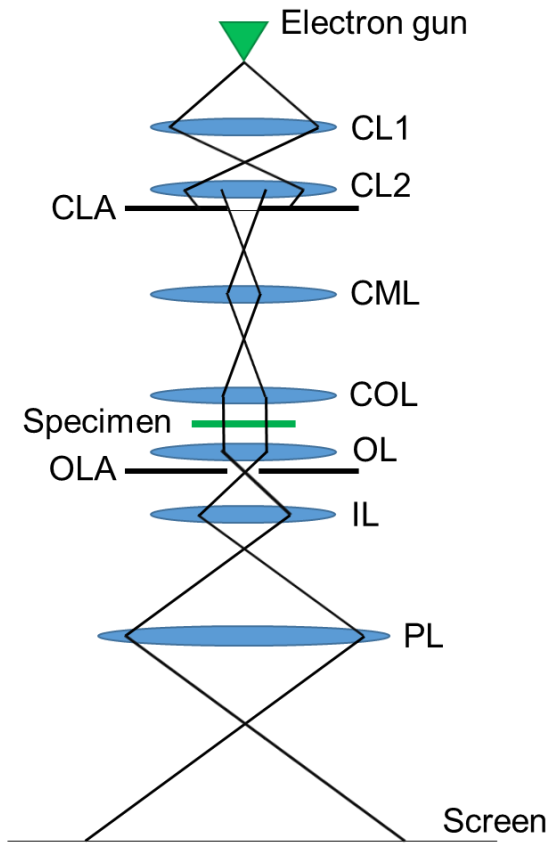
考察した。

第4章「Cu 添加 Al-Mg-Si 系合金における時効析出物の構造変化の解析」では、時効に伴い相変態を示す微細析出物の微構造解析及び析出・成長の様子をその場加熱観察で解析し、Al-Mg-Si 系合金に Cu を添加した際の影響並びにその詳細な析出過程について検討を行った。

第5章「低炭素鋼の低温時効におけるクラスター発現と転位との相互作用の解析」では、低炭素鋼を低温時効した際の強度上昇の原因とされる炭素クラスターの直接観察及び構造解析を行い、さらにその場引張観察により炭素クラスターと転位の相互作用に関して検討を行った。

第6章「総括」では、本研究で得られた知見を総括し、その意義について記述した。

(a)



(b)

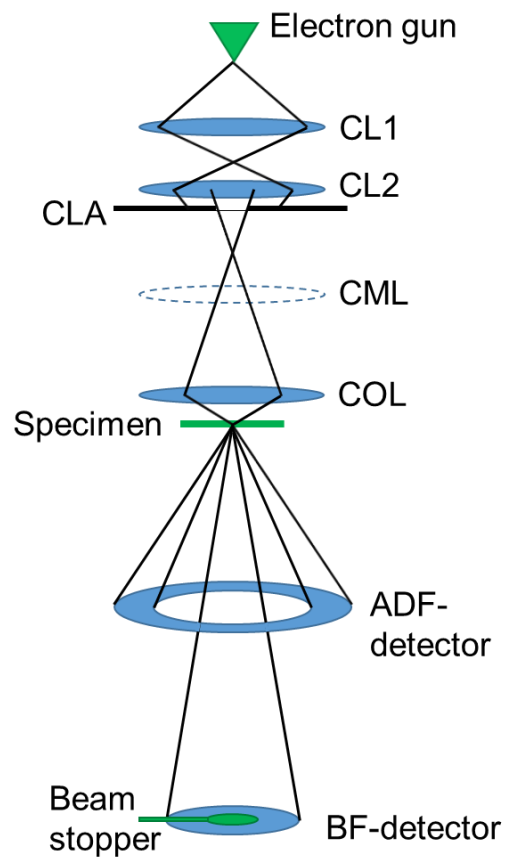


Figure 1-1. (a) TEM における電子線の光線図. (b) STEM における電子線の光線図.

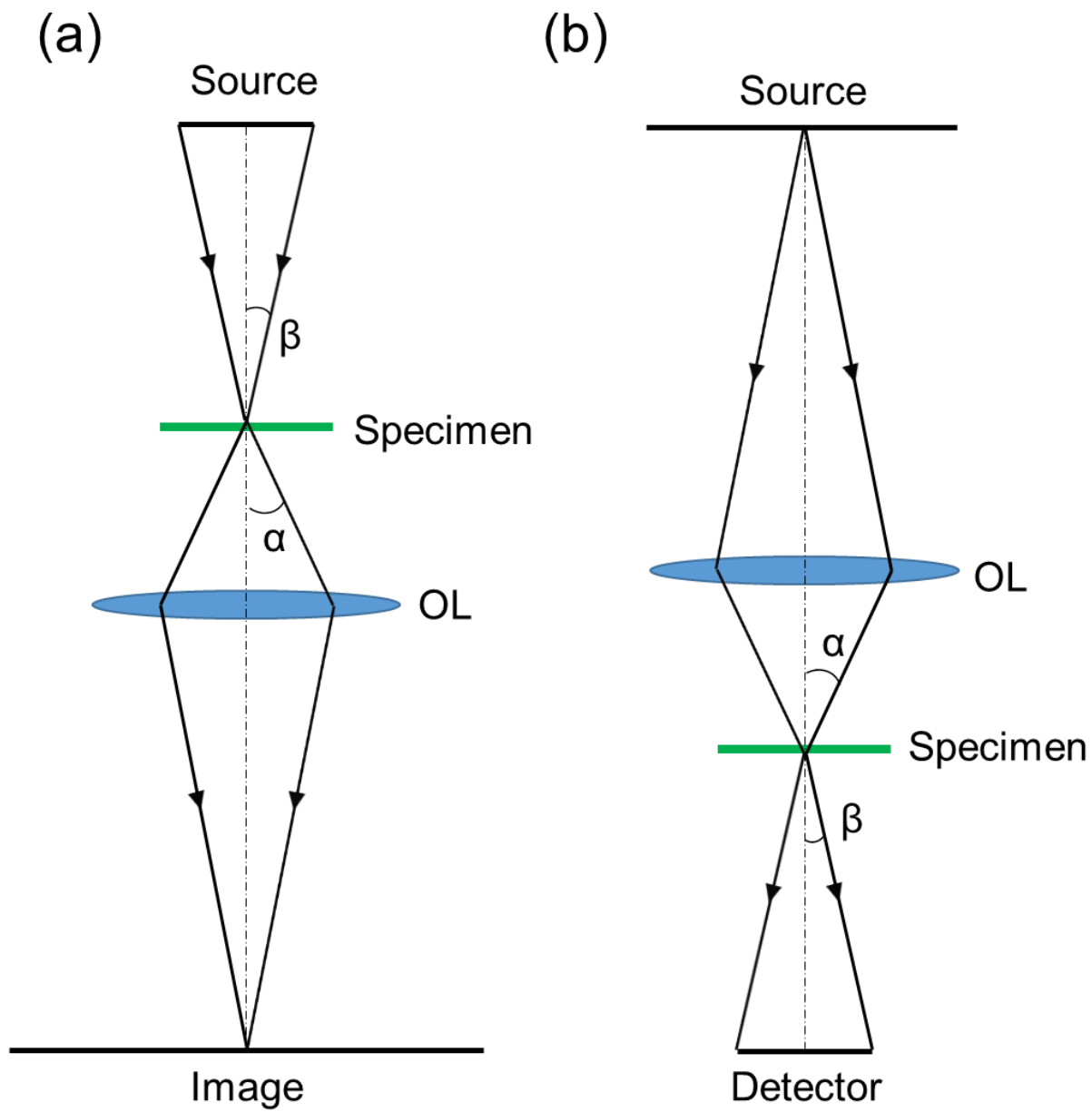


Figure 1-2. (a) TEM における電子線の入射角と検出角の関係. (b) STEM における電子線の入射角と検出角の関係.

第2章 観察手法

2-1. 緒言

TEM におけるその場観察法は一般的に試料ホルダーに特殊な機構を備え、鏡筒内で試料に外部刺激を与えながら観察を行うものである。本章では本研究で用いたその場観察法に関する歴史を概説し、それぞれの観察手法における試料ホルダーの機構について説明する。さらに TEM 及び STEM を用いた結晶性材料における各種の微構造解析法に関しても記述する。

2-2. その場観察法

2-2-1. その場冷却観察

試料を凍結し TEM で観察するという試みは、1960 年に Fernández-Morán²⁹ による氷の結晶の直接観察という形で初めて行われた。その後冷却観察は試料ホルダーや試料作製法の改良を経て徐々に生体組織の観察に応用され、1982 年に Dubochet ら⁴⁹ により報告された急速冷凍法をきっかけに、医学や有機化学の分野を中心に積極的に応用されるようになった³⁰⁻³²。一方、無機材料や金属材料に対しても冷却ホルダーを用いたその場冷却観察が研究に応用されている。特に低温で相転移や超伝導転移を示す材料において、TEM によるその場冷却観察は微構造の変化や侵入磁束の直接観察を行うための非常に有力な手段となっている³³⁻³⁶。本研究では、低温において金属-絶縁体転移を示す Fe₃O₄ に対してその場冷却観察を行い、転移時の組織及び構造の変化、並びにそれらの変化が磁区構造へ与える影響を調査した。

本研究でその場冷却観察は、液体窒素冷却ホルダー Model 636 (Gatan, Inc. United States) を用いて行われた。Figure 2-1 に冷却ホルダーの概略図を示す⁵⁰。冷却ホルダーにはホルダー後部にデュワー瓶が備え付けられており、デュワー瓶から突出した熱伝導性の良い金属ロッド先端に試料は固定され冷却される。金属ロッドは熱伝導性の低い肉薄のステンレス管を介して外装管と接続されており、外装管—金属ロッド間が真空に保たれるように設計されている。これにより外装管とゴニオメーターの接続部からの熱拡散が低減され、安定した温度制御を行うことが可能となっている。金属ロ

ッドと外装管はロッド先端部において水平方向及び鉛直方向から伸びた低熱伝導性のピンで強く固定され、金属ロッドに働く曲げモーメントがホルダーの鉛直方向の振動を減衰させる機構となっている。このような温度安定性と低振動性により、本冷却ホルダーは低温において高品質の画像を取得することが出来る。また、本ホルダーには二軸傾斜機構が備え付けられており、結晶性材料において適切な回折条件下で試料を観察することが可能となっている。

2-2-2. その場加熱観察

その場加熱観察は主に無機材料や金属材料で広く用いられてきた。1958年に Whelan²⁷により Ni や Al の試験的な TEM 内加熱観察が報告され、1960年以降には焼結 Al 合金における高温中の酸化物形成過程や⁵¹、リチカ-シリカ系ガラスの結晶化過程などの高温下での観察⁵²などが次々に報告された。一般的に加熱ホルダーは試料固定位置にタンタルやインコネルのヒーターが備え付けられ、ヒーターに電流を流すことで試料を加熱する⁵³。このタイプの試料ホルダーは、メッシュに担持したナノ粒子から 3 mmφ 程度のバルク形状の試料までの幅広いサイズの試料を加熱することが可能である。一方、近年では薄膜セラミックヒーターを用いた MEMS 式 (micro electro mechanical systems) 試料ホルダー^{45,47}も盛んに開発され、普及している。MEMS 式試料ホルダーは、電極が備え付けられた薄膜セラミックヒーター上にナノ粒子などのサンプルを分散させ、薄膜セラミックヒーターに電流を流すことで試料を急加熱するホルダーである。試料全体を急加熱するため加熱による試料ドリフトが抑えられ、高温中で安定した高分解能像観察が可能であるなどのメリットがあり、広い分野で応用されている。しかしながら MEMS 式試料ホルダーは MEMS チップの構造上、バルク試料に対しては使用することが出来ない。本研究では、高温における Al 合金中の析出物の成長に関して解析を行ったため、バルク試料の固定が可能なタンタルヒーター式の試料ホルダー Model 652 (Gatan, Inc. United States) を実験に用いた。

Figure 2-2 に本実験で用いた加熱ホルダーの概略図を示す⁵³。ホルダー先端部には 3 mmφ 程度の試料固定位置の外周にタンタルヒーターが備え付けられており、試料を加熱する機構となっている。タンタルヒーターは非常に細いワイヤー状になっており、ヒーター電流に対する熱応答性が良くなるように設計されており、最大で 1273 K の加熱が可能となっている。ホルダー後部には冷却水の流入出部が備え付けられており、冷却水を循環させることによりゴニオメーターとホルダー接触部における過熱を防ぐ機構となっている。また、冷却ホルダーと同様に本試料ホルダーは二軸傾斜機構が

備え付けられているため、結晶性材料において適切な回折条件下で試料を観察することが可能である。

2-2-3. その場引張観察

試料に外部応力を印加し、試料の破壊や転位の運動の様子を観察する試みは 1958 年に Wilsdorf²⁵ によって既に提案されており、試料ホルダーの開発がなされていた。1959 年には Berghezan ら²⁸ により TEM 内でのその場引張観察が報告され、Al 内で転位が増殖する様子が観察された。その後、様々な引張ホルダー^{54,55} に加えナノインデューション式ホルダー⁵⁶ なども開発され、材料破壊における転位の増殖過程やクラック近傍の物理現象の解明などに大きく貢献した。本研究では超高压電子顕微鏡 (High voltage electron microscope: HVEM) 内でその場引張観察が可能な引張ホルダー Model 672 (Gatan, Inc. United States) を用い、低炭素鋼の低温時効において発現した炭素クラスターと転位の相互作用を動的に解析した。

Figure 2-3 に引張ホルダーの概略図を示す⁵⁷。ホルダー先端部には Figure 2-3 で示される形状の TEM 用試料を固定するための二つのネジ及びネジ穴があり、ホルダー先端から見て後部に位置するネジ穴が DC (Direct-current) モーターにより稼働し、試料を片引き形式で引っ張る機構となっている。引張機構は低速・低振動な低バックラッシュのウォームギアにより制御され、最大で 2.0 mm の引張が可能となっている。本ホルダーには加熱ホルダー Model 652 と同様のタンタルヒーター及び冷却水循環機構が備え付けられており、高温環境下における試料内の転位の挙動も併せて解析することが出来る。本研究では加熱機構を用いずに室温における低炭素鋼内の転位の運動の様子を観察した。

2-3. TEM/STEM における微構造解析法

2-3-1. 明視野・暗視野法⁵

結晶性試料に照射された電子線は、試料を直進して透過する透過波と、結晶に対し Bragg 反射を起こし入射角と 2θ (θ : Bragg 角) の角度で回折する回折波に分かれる。OL レンズを通過した電子線は、OL レンズの後焦点面で焦点を結びスクリーン上に拡大像を形成するが、このとき後焦点面には透過波によるスポットと Bragg 条件を満たす回折波によるスポットが現れる。これらのスポットの内、対物絞りで透過波を選択

的に通過させた場合、スクリーン上には明視野 (bright-field: BF) 像が結像され、回折波を選択的に透過させた場合、暗視野 (dark-field: DF) 像が結像される。BF 像では Bragg 条件を満たした回折波を除いた透過波のみによる結像となるので、視野内で Bragg 条件を満たす領域は暗く映り、Bragg 条件から外れた領域は明るく映る。一方 DF 像では、選択した回折波以外の電子線を除き結像するため、選択した回折波のミラー指数に対応する領域のみが明るく映し出される。BF 像観察では試料に存在する結晶欠陥や析出物などの第二相を複合的に結像し、解析することが可能である。DF 像観察では試料内の特定の性格の結晶欠陥や、母相と特定の方位関係を有する析出物を選択的に結像することが可能であり、転位や積層欠陥の性格決定や析出物の形態解析に非常に有効な手段となっている。

2-3-2. 原子分解能 STEM 法

Haider ら⁶や Krivanek ら⁷による多極子レンズを用いた球面収差補正技術により、TEM 及び STEM の空間分解能は飛躍的に向上し、現在では原子の直接観察による材料の微構造解析が一般化している。その中でも STEM における環状検出器を用いた HAADF-STEM 法は、透過波と回折波の多波干渉による位相コントラストを用いる高分解能 TEM 法と違い、非干渉像による容易な像解釈が可能であるため特に注目されている。

試料に入射し散乱した電子は、エネルギーの損失のない弾性散乱電子と試料中の電子励起などによりエネルギーを失う非弾性散乱電子に大別される。弾性散乱電子は散乱角 100 mrad 程度の広い範囲で散乱し、非弾性散乱は 1 mrad 程度の狭い散乱角で散乱する。ところが非弾性散乱の中でも原子の熱振動を励起する熱散漫散乱電子は 100 mrad 以上においても散乱される。高角度側の散乱には、Rutherford 散乱した電子も含まれており、透過波を除いた高角度側の環状検出器で電子を検出することにより原子番号 Z の 1~2 乗に比例したコントラストを有する像を結像することが出来る。高分解能 TEM 像が defocus 量によりコントラストを大きく変える干渉像であるのに対し、HAADF-STEM 像はほとんどの場合 defocus 量の変化によるコントラスト変化は現れず、原子カラムの位置が常に輝点として現れる。以上のことから、HAADF-STEM 法による原子分解能観察は結晶性材料における原子配置や結晶欠陥を原子レベルで解析する手段として広く用いられている。

2-3-3. Lorentz TEM 法⁵⁸

磁性材料に電子線を入射した場合、電子線は試料内の磁場により Lorentz 力を受け偏向するため、TEM においてこの偏向した電子を利用することにより試料内の磁区構造をナノスケールで解析することが可能である。しかしながら汎用的な TEM は対物レンズにおいて 2 T 程度の磁場が掛かっており、対物レンズ内の試料は電子の入射方向と平行に磁化されるため、多くの場合適切な観察が不可能である。このような問題を避けるため、Lorentz TEM 法では対物レンズの上方に試料挿入口を設ける、もしくは対物レンズの励磁を切り対物レンズ下方に Lorentz レンズを備え付け、試料近傍が無磁場に近い環境で像を結像する。Lorentz TEM 法において試料の磁区構造を観察する手法として主に 1. Fresnel 法 と 2. Foucault 法 があるが、本節では比較的簡便に観察が可能で、本研究でも用いた Fresnel 法について記述する。

Figure 2-4 に Fresnel 法における光線図を示す。面内方向に磁化した試料に入射した電子は Fleming の左手の法則に従い Lorentz 力を受けるので、Figure 2-4 において紙面手前方向に磁化した領域に入射した電子は右方向に、逆方向に磁化した領域に入射した電子は左方向に偏向する。このような電子線により結像した像において、in-focus では磁区構造によるコントラスト変化が無い一方、大きく焦点をずらした像においては偏向した電子が強め合ったり、また弱め合ったりすることにより磁壁のコントラストが生じる。またこのとき、Figure 2-4 に示している Lorentz TEM 像からも分かる通り、under-focus と over-focus では磁壁のコントラストは反転する。

Lorentz TEM 法は磁化の定量解析が出来ない一方で、TEM を用いた他手法による磁区構造観察手法と比較して簡便に磁区構造を観察することが可能となっている。

2-3-4. 電子線ホログラフィ法

TEM において試料内の磁化や内部ポテンシャルを定量的に解析する手段として、電子線を干渉させ電子の位相変化を解析する電子線ホログラフィ法が挙げられる。本節では電子線ホログラフィ法の中で最も一般的に用いられている off-axis 電子線ホログラフィ法 (off-axis electron holography: OAEH) について記述する。

試料を通過した電子は試料の磁化や内部ポテンシャルにより位相及び振幅が変化する。このような物体波の位相及び振幅の変化 $q(\mathbf{r})$ は式 (2-1) で示される⁵⁹。

$$q(\mathbf{r}) = a(\mathbf{r})\exp(i\phi(\mathbf{r})) \quad (2-1)$$

ここで $a(\mathbf{r})$ 及び $\phi(\mathbf{r})$ は試料を通過したことによる振幅及び位相の変化、 \mathbf{r} は入射電子に対して垂直な面内に存在する位置ベクトルを示す。汎用的な TEM の結像においては、像強度は $|q(\mathbf{r})|^2$ となり位相情報は失われ振幅の変化のみが記録される。一方

OAEH では Figure 2-5(a, b)で示されるように、試料を通過した物体波と真空を通過した参照波が正に帯電したバイプリズムにより偏向され、スクリーン上で干渉する。このとき、物体波と参照波がそれぞれ $-a_h/2$ と $a_h/2$ の角度で干渉したとすると、その散乱振幅 $g_h(\mathbf{r})$ は式 (2-2) で示される。

$$g_h(\mathbf{r}) = a(\mathbf{r})\exp\left(-\pi i \frac{a_h}{\lambda} x + i\phi(\mathbf{r})\right) + \exp\left(\pi i \frac{a_h}{\lambda} x\right) \quad (2-2)$$

ここで λ は電子線の波長、 x は座標 \mathbf{r} の成分を示している。(2-2) 式よりホログラムの積分強度は

$$I_h(\mathbf{r}) = |g_h(\mathbf{r})|^2 = 1 + a^2(\mathbf{r}) + 2a(\mathbf{r})\cos\left[2\pi \frac{a_h}{\lambda} x - \phi(\mathbf{r})\right] \quad (2-3)$$

で示され、積分強度に位相変化 $\phi(\mathbf{r})$ が含まれていることが分かる。このホログラムに対しフーリエ変換を行うと(Figure 2-5(c))、

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[I_h(\mathbf{r})] = & \delta(\mathbf{u}) + \mathcal{F}[a^2(\mathbf{r})] + \mathcal{F}[a(\mathbf{r})\exp(i\phi(\mathbf{r}))]^* \delta\left(\mathbf{u} + \frac{a_h}{\lambda}\right) \\ & + \mathcal{F}[a(\mathbf{r})\exp(-i\phi(\mathbf{r}))]^* \delta\left(\mathbf{u} - \frac{a_h}{\lambda}\right) \end{aligned} \quad (2-4)$$

となる。ここで \mathbf{u} は逆空間における位置ベクトルである。振幅及び位相の変化はサイドバンドと呼ばれる右辺の第3項、第4項に保存され、例えば第3項を選択し逆格子原点まで a_h/λ だけ移動させフーリエ逆変換すると(Figure 2-5(d, e))、

$$\mathcal{F}^{-1}[\mathcal{F}[a(\mathbf{r})\exp(i\phi(\mathbf{r}))]^* \delta(\mathbf{u})] = a(\mathbf{r})\exp(i\phi(\mathbf{r})) \quad (2-5)$$

となり、位相再生像において振幅及び位相の変化が観測されることが分かる。

一般的に得られた再生像において、位相変化 $\phi(\mathbf{r})$ は試料の電場による位相変化と試料の磁場による位相変化の和として式 (2-6) で表される⁶⁰。

$$\phi(\mathbf{r}) = C_E \int_{-\infty}^{+\infty} V(x, y, z) dz - \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} A(x, y, z) dz \quad (2-6)$$

ここで V は磁場ポテンシャル (平均内部ポテンシャル)、 A は入射電子に平行な磁場のベクトルポテンシャル、 C_E は加速電圧に依存する定数である。電場情報と磁場情報を定量的に解析する際は、位相再生像においてこれらの情報を分離する必要がある。本研究では、TEM 内で対物レンズの励磁を用い試料の磁化を反転させ、互いに逆方向に磁化した位相再生像を差分することにより両者の情報を分離した。Figure 2-6において、互いに逆方向に磁化した試料の位相再生像 A 及び B に対し、 $(A + B)/2$ を行うと電場情報が、 $(A - B)/2$ を行うと磁場情報が抽出されることが分かる。

以上の様に OAEH は、位相情報の記録と、コンピュータを用いた位相再生の二段階のプロセスから電場・磁場の情報を定量的に解析することが可能となっている。

2-4. 小括

本章では本実験で用いた TEM のその場観察法について、それぞれの歴史と試料ホルダーの機構について記述した。また、TEM および STEM を用いた各微構造解析法に関してもそれぞれ原理を記述した。

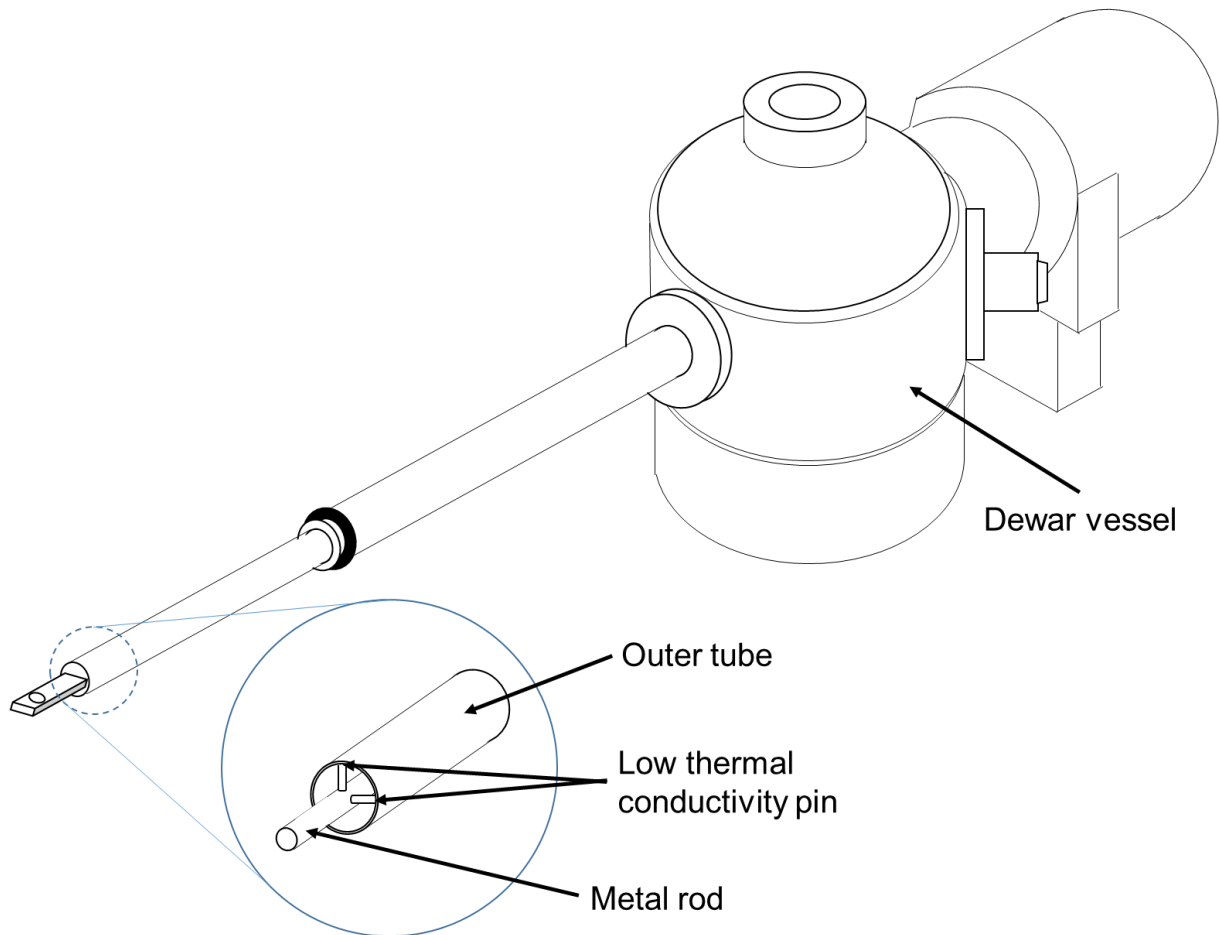


Figure 2-1. 本実験で用いた冷却ホルダーの模式図. ホルダー後方部のデュワー瓶から突出した熱伝導性の良い金属ロッド先端に試料は固定され冷却される. 金属ロッドと外装管はロッド先端部において水平方向及び鉛直方向から伸びた低熱伝導性のピンで強く固定される.

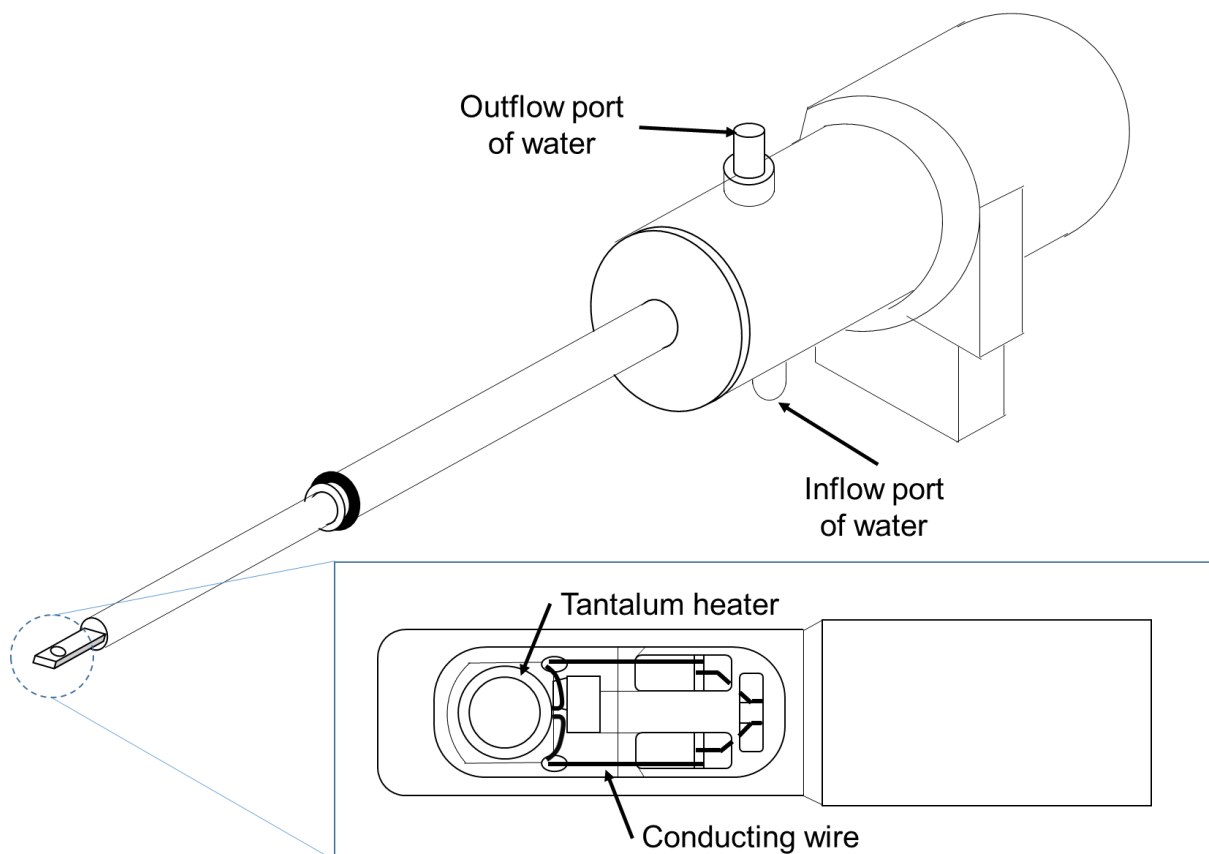


Figure 2-2. 本実験で用いた加熱試料ホルダーの模式図. 試料固定位置の外周にタンタルヒーターが備え付けられており、試料を加熱する機構となっている. ホルダー後部には冷却水の流入出部が備え付けられている.

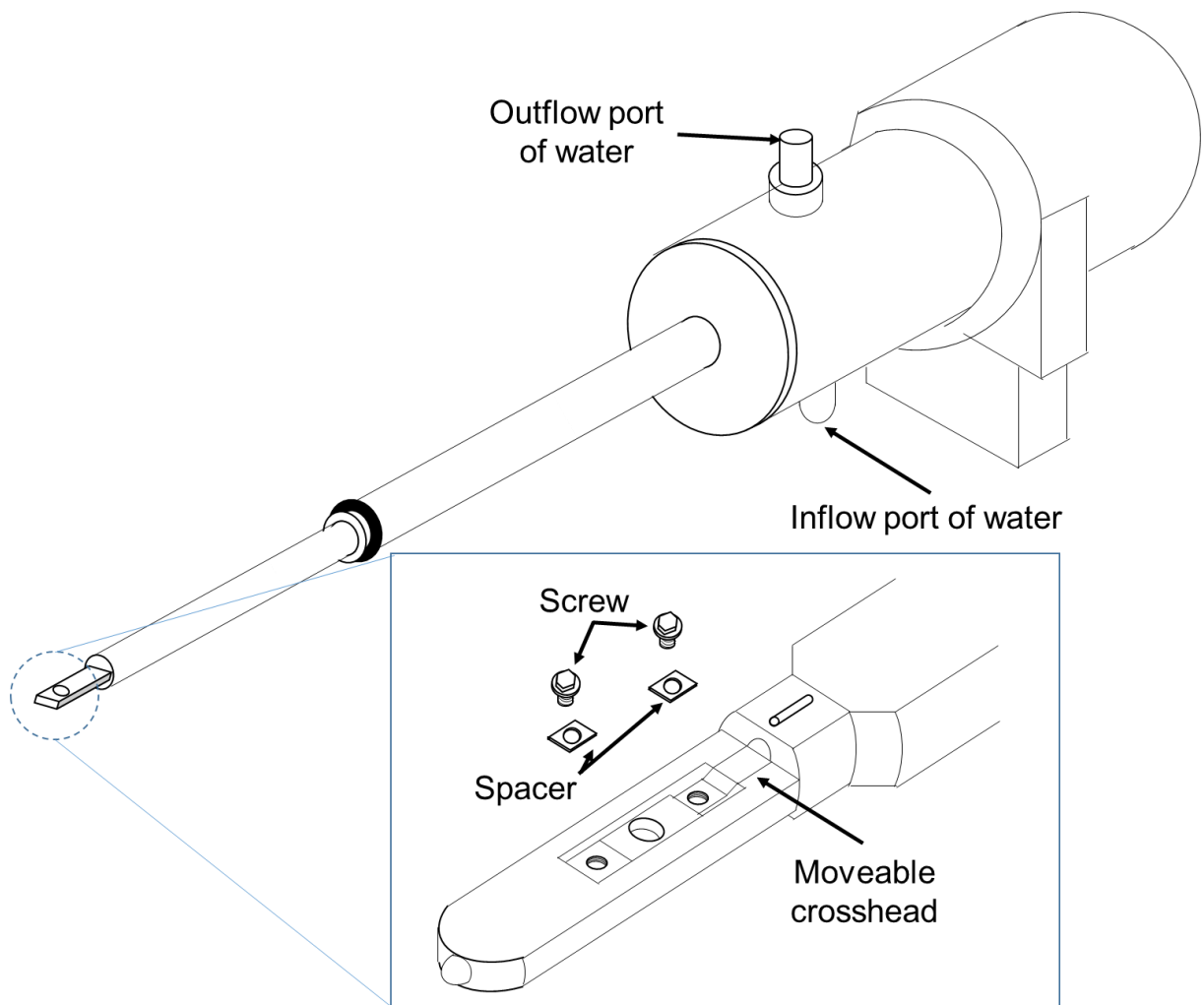


Figure 2-3. 本実験で用いた引張試料ホルダーの模式図. ホルダー先端から見て後部に位置するネジ穴が稼働し、試料を片引き形式で引っ張る機構となっている.

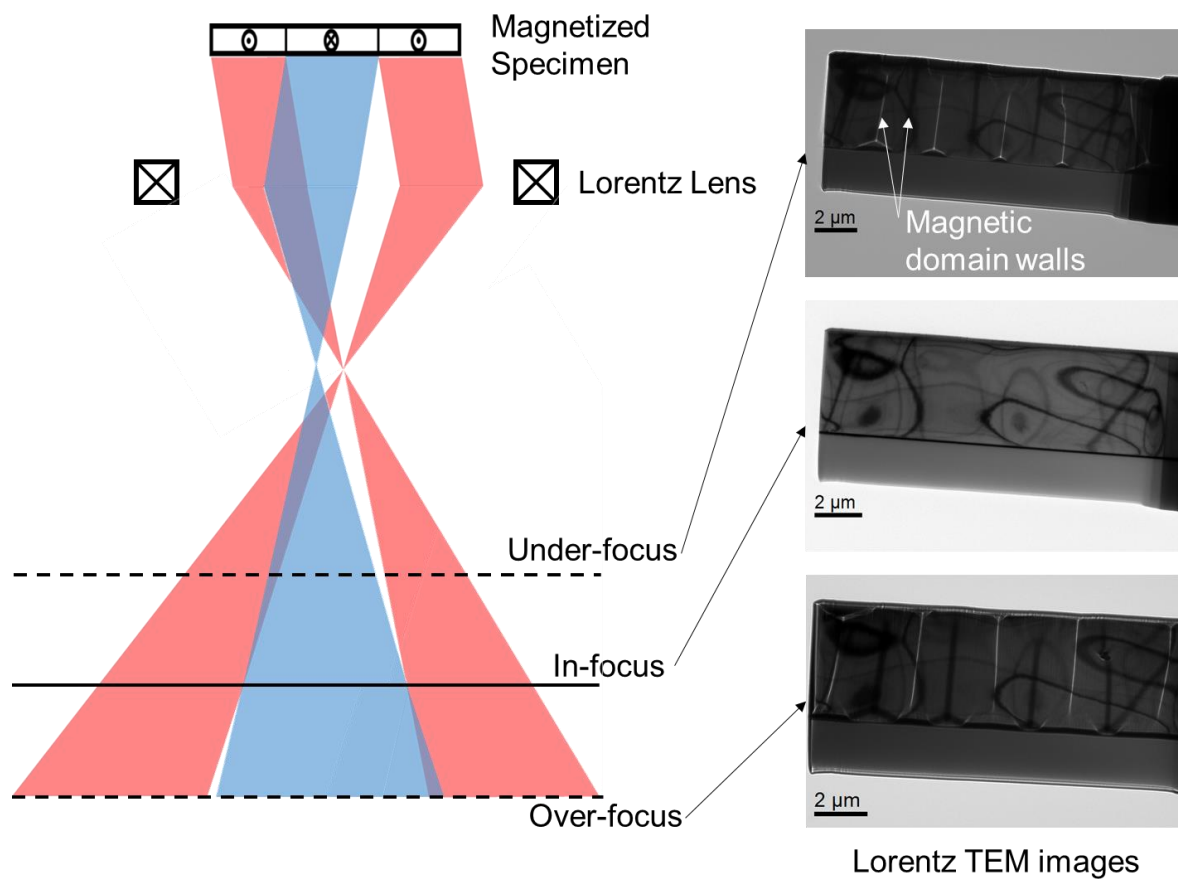


Figure 2-4. Lorentz TEM における Fresnel 法の原理.

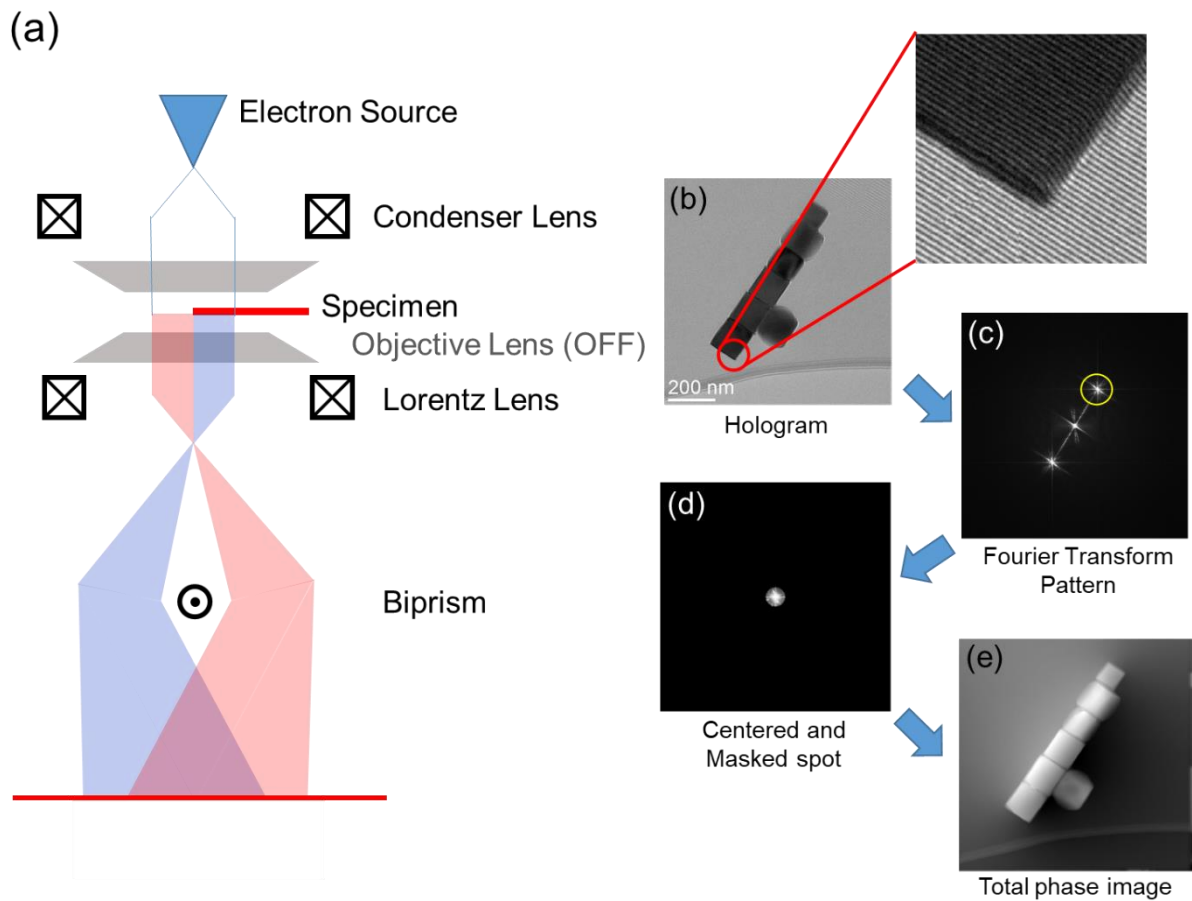


Figure 2-5. (a) OAEH の光線図. (b) OAEH により取得されたホログラム. (c) ホログラムの FFT パターン. (d) Fig. 2-5(c)において黄色丸の領域を a_h/λ シフトさせマスクした場合. (e) Fig. 2-5(d)の逆 FFT により得られた位相再生像.

Total phase map

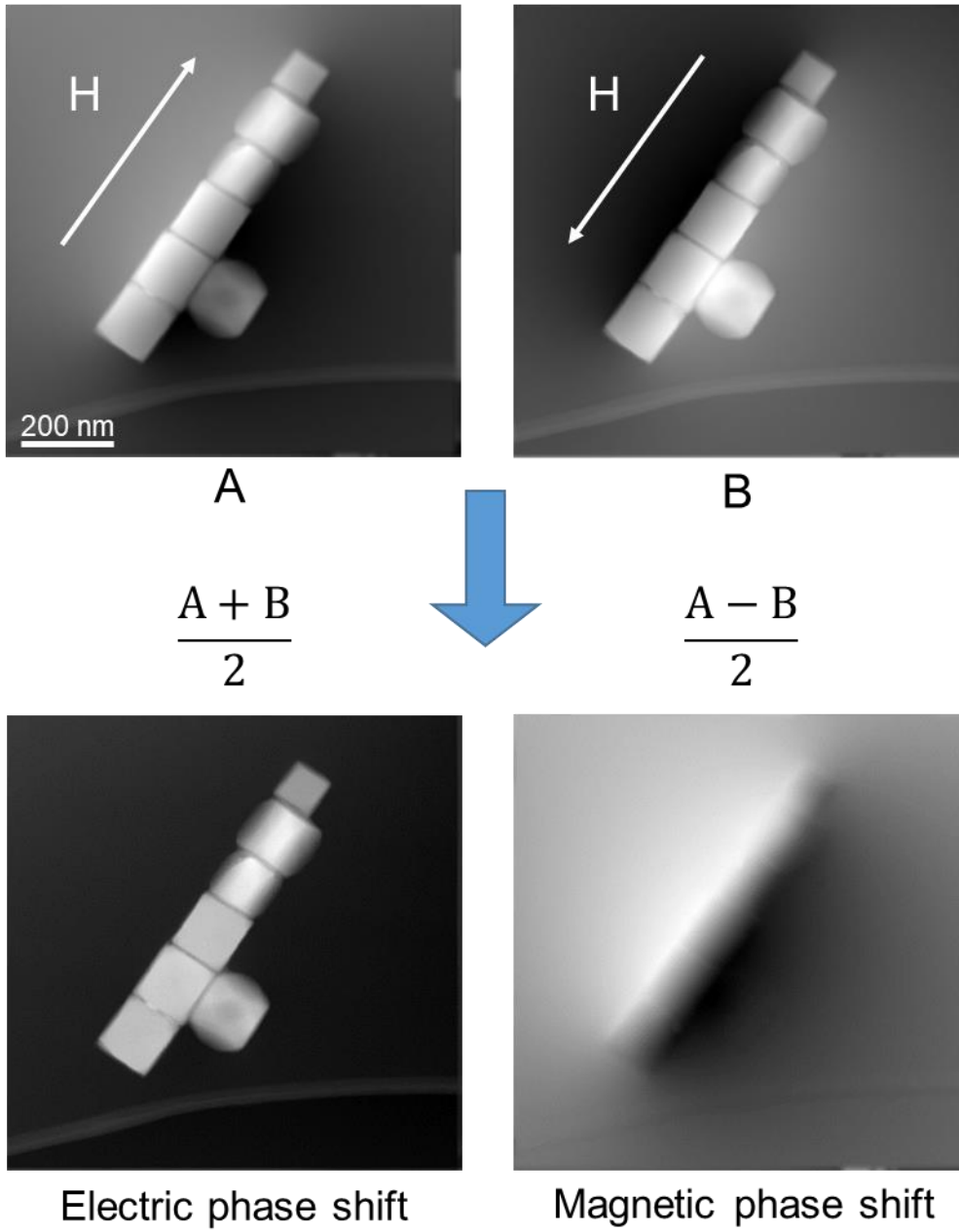


Figure 2-6. 得られた位相再生像から電場情報と磁場情報を分離する手法の概略図.

第3章 Fe₃O₄ の Verwey 転移における磁区構造変化の解析

3-1. 緒言

Fe₃O₄ (マグネタイト) は天然鉱物として γ -Fe₂O₃ (マグヘマイト) 及び α -Fe₂O₃ (ヘマタイト) とともに地球上に豊富に存在し、高いスピン分極と高い Curie 温度、及びフェリ磁性を示すことで知られている物質である^{61,62}。近年では Fe₃O₄ の様々な特性に着目し、トンネル磁気抵抗を利用した電子デバイス^{61,63,64} や Fe イオンの酸化還元反応を利用した二次電池⁶⁵⁻⁶⁷、さらには非毒性な磁性体であることを利用したドラッグデリバリーシステム^{68,69} など幅広い範囲で応用が検討されている。

Figure 3-1 に室温における Fe₃O₄ の結晶構造モデルを示す⁶²。Fe₃O₄ は室温で立方晶系の逆スピネル構造を示し、O²⁻を頂点とした正四面体配位の中心位置である A サイトに Fe³⁺が占有し、O²⁻を頂点とした正八面体配位の中心位置である B サイトに Fe²⁺と Fe³⁺が無秩序に占有する⁷⁰。このとき B サイト内の Fe²⁺と Fe³⁺間で電子がホッピング伝導を示すことにより、Fe₃O₄ は室温において良好な電気伝導性を示す⁷¹。

Fe₃O₄ は 120 K 程度の低温において、Verwey 転移と呼ばれる金属-絶縁体転移を起こすことが知られており⁷²、Verwey 転移において結晶構造は立方晶系から単斜晶系へと変化し、それに伴い電気抵抗は二桁以上上昇する⁷³⁻⁷⁵ (Figure 3-2)。この急激な電気抵抗の変化は Fe₃O₄ の相転移に伴う Fe²⁺と Fe³⁺の秩序-無秩序転移に起因すると考えられているが⁷⁶⁻⁸⁰、未だ詳細は明らかになっていない。

Verwey 転移では電気伝導特性のみならず磁気特性においても大きな変化を示す事が知られている。例えば、Fe₃O₄ は室温の立方晶系において磁化容易軸を<111>方向に、磁化困難軸を<001>方向に示すが、Verwey 転移温度以下の単斜晶系において磁化容易軸と磁化困難軸をそれぞれ *c* 軸方向と *a* 軸方向に示す⁷³。ここで、立方晶系における方位を $[hkl]_c$ 及び $\langle hkl \rangle_c$ 、単斜晶系における方位を $[hkl]_m$ 及び $\langle hkl \rangle_m$ とそれぞれ表すと、Fe₃O₄ は Verwey 転移の際に、 $[001]_m$ が $\langle 001 \rangle_c$ のいずれかの方位に沿うように結晶構造を変化させ (Figure 3-3(a))、例えば $[001]_m/[001]_c$ 、 $[100]_m/[110]_c$ 、 $[010]_m/[\bar{1}10]_c$ のような結晶方位関係を示す⁸¹。また、Verwey 転移温度以下において磁気ヒステリシス曲線の変曲点が印加磁場の値と等しくなる、いわゆるフィールドメモリー効果を示し、さらにフィールドメモリー効果には試料のサイズ依存性があるこ

とも報告されている⁸²。このフィールドメモリー効果は転移時に形成された多数の双晶が磁区構造と相互作用を起こすことによって生じると考えられているため⁸²、ナノスケールにおける双晶と磁区構造の直接的な観察が必要不可欠である。近年、Kasamaらにより OAEH を用いた低温における Fe_3O_4 の磁区構造及び双晶の観察がなされ、結晶粒界、結晶磁気異方性、外部磁場が、双晶や磁区の形成に大きな影響を与えることが報告された^{34,81}。また、Figuera らはスピン偏極低エネルギー電子顕微鏡 (spin-polarized low-energy electron microscopy: SPLEEM) を用いた低温観察によって、相転移時に形成された双晶がジグザグ構造の磁区を形成することを報告した⁸³。このように低温における磁区の形成には様々な要因が関わっているため、試料サイズ、外部磁場の有無や印加方向、観察する結晶方位面それぞれの場合に分けて実験を行い、形成される磁区の違いを検討する必要がある。本研究では、ナノ粒子と単結晶バルク試料の Fe_3O_4 に対し Lorentz TEM 及び off-axis 電子線ホログラフィ (off-axis electron holography: OAEH) を用いたその場冷却・磁場印加観察を行い、双晶、結晶方位、外部磁場が Verwey 転移時の磁区構造形成に与える影響を調査した。

3-2. 実験方法

本実験では、単結晶バルクの Fe_3O_4 と水熱合成法により作製された Fe_3O_4 ナノ粒子を観察に用いた。単結晶バルクは、FEI (現 Thermo Fisher Scientific) 社製の集束イオンビーム (focused ion beam: FIB) Helios NanoLab DualBeam により加速電圧 30 kV で薄膜化し TEM 用試料とした。本研究では、試料の相転移前後における観察方位を低指数側に揃えるため、薄膜面の法線方向が $[001]_c$ 及び $[\bar{1}10]_c$ となるような二種類の試料を用意した (Figure 3-3(b))。

Fe_3O_4 ナノ粒子はヘキササン中に分散させた後、非晶質カーボン支持膜が被覆された Cu メッシュ上に滴下し TEM 用試料とした。ナノ粒子試料においては、3 次元的な形状を調査するために電子線トモグラフィを、FEI (現 Thermo Fisher Scientific) 社製 Titan 80-300 STEM を加速電圧 200 kV で用い行った。結晶性材料の電子線トモグラフィでは、傾斜による Bragg 条件の変化により各傾斜位置において回折コントラストが不規則変化し、再構築の際にアーティファクトが発生する可能性がある。本実験では回折コントラストの影響を極力減らし、質量-厚みコントラストが支配的な連続傾斜像を取得するため、HAADF-STEM による電子線トモグラフィを選択した。連続傾斜像は -65° から $+65^\circ$ の範囲で取得し、 -45° から $+45^\circ$ の範囲では 2° ステップ、それ以外の範

囲では1°ステップで像を取得した。それぞれの像の位置合わせ及び再構築は、相互相関法 (Cross correlation) 及び SIRT 法 (Simultaneous iterative reconstruction technique) を用いて行った。

ナノ粒子試料及び単結晶バルク試料の汎用的な TEM 観察には FEI (現 Thermo Fisher Scientific) 社製 Tecnai G2 F20 を加速電圧 200 kV で用い、Lorentz TEM 及び OAEH による磁区構造観察にはバイプリズム、Cs コレクター、及び Lorentz レンズを搭載した FEI (現 Thermo Fisher Scientific) 社製 Titan G2 60-300 Holo を加速電圧 300 kV で用いた。ホログラムを取得する際の試料の面内磁化は、試料ホルダーを $\pm 70^\circ$ まで傾斜させ、次いで OL レンズの励磁を 100% まで上げ約 1.5 T の磁場を印加することで行った。磁場印加後は OL レンズの励磁を切り、試料ホルダーの傾斜を 0° に戻し観察を行った。また、その場磁場印加観察は同様に OL レンズの励磁の on/off を利用することにより行った。その場冷却観察は Gatan 社製の液体窒素冷却ホルダー Model 636 を用いて行い、Verwey 転移前後における結晶構造、双晶、磁区の変化をそれぞれ観察した。ホログラムの再生は Synoptics 社製のソフトウェア Semper によって行った⁸⁴。ここで、単磁区構造を示すナノ粒子試料においては、面内磁化を $\pm 70^\circ$ の傾斜及び OL レンズの on/off により制御し、対向した磁化それぞれの像を差分することにより平均内部ポテンシャル (mean inner potential: MIP) 及び磁場情報の分離を行った (Figure 2-6)。一方、単結晶バルク試料は多磁区構造を示し、磁化方向の制御が困難であったため、ホログラムの再生像は総合的な位相変化として表し、定性的な解析を行った。

3-3. 結果及び考察

3-3-1. 単結晶バルク体における Fe_3O_4 の磁区構造

Figure 3-4(a-d) に薄膜面の法線方向がそれぞれ $[\bar{1}10]_c$ 及び $[001]_c$ となるように切り出された試料の、室温における TEM 像及びその制限視野回折図形 (selected area electron diffraction patterns: SAEDP) を示す。以下、それぞれの試料を Sample $[\bar{1}10]_c$ 、及び Sample $[001]_c$ とする。Sample $[\bar{1}10]_c$ において、薄膜試料は $[110]_c$ 方向が試料の長手方向に向き、 $[001]_c$ 方向が FIB 加工時に保護膜として蒸着させた Pt 層と直交するように作製されている (Figure 3-4(a, c))。一方 Sample $[001]_c$ において、薄膜試料は $[010]_c$ 方向が試料の長手方向に向き、 $[100]_c$ 方向が蒸着膜層と直行するように作製されている (Figure 3-4(b, d))。TEM 像及び SAEDP から、両試料内には転位や積層欠陥が見受けられず、非常に良質な単結晶であることが分かった。

Figure 3-5(a) に Sample $[\bar{1}10]_c$ を磁場中冷却した際のそれぞれの温度における BF-TEM 像を示す。1.5 T の磁場は薄膜面に対して垂直に印加し、120 K から 5 K ステップで 105 K までの温度範囲を撮影した。120 K から 115 K の範囲においては試料に大きな変化はなく、110 K で試料の一部に双晶の形成が確認され、105 K において試料の全面に幅 60 ± 10 nm の双晶が規則正しく一方向に形成される様子が観察された。Figure 3-5(b) に示す SAEDP では、105 K において単斜晶 Fe_3O_4 特有の強度の弱い回折斑点が新たに表れており、試料が立方晶から単斜晶へと相転移したことを示していた。ここで、一般的に報告されている Verwey 転移温度よりも本実験の転移温度が低かった原因は、試料温度の測定誤差であると考えられる。相転移前後の結晶方位関係は $[010]_m/[\bar{1}10]_c$ を示しており、双晶は $[001]_m$ に沿って形成されていることが判明した。その後試料を加熱すると、110 K において双晶の消失が確認され、115 K 以上で完全に消失する様子が確認された。加熱前の試料と同様に加熱後の試料には転位や積層欠陥などの結晶欠陥は見受けられず、Verwey 転移が完全に可逆的な相転移を示す事が分かった。

続いて、同試料をゼロ磁場冷却した際のそれぞれの温度における Lorentz TEM 像を Figure 3-6(a, b) に示す。ここで、試料内の bend contour と磁壁のコントラストの区別をつけるため、Figure 3-6(a) には Lorentz TEM 像のオリジナルデータを、Figure 3-6(b) には磁壁を破線で表した像を参考として表示している。室温で試料は多磁区構造を示し、それぞれの磁区が比較的広い範囲で存在していることが分かる。ここで、室温～120 K の範囲において磁区に 3 重点や 4 重点、5 重点などの存在が確認できるが、これは試料が長方形であるために生じた "tulip" 構造であると推察される⁸⁵。この磁区は Verwey 転移温度以下である 110 K 以下において試料の先端で微細化する様子が観察された。Lorentz TEM 像及び SAEDP の解析より、微細化した磁区は $[001]_m$ に伸びて形成されていた (Figure 3-6(b), Figure 3-7(a))。これは単斜晶 Fe_3O_4 の磁化容易軸であり、微細化した磁区は単斜晶 Fe_3O_4 の磁化容易軸方向に磁化されていることが推察された。これにより Verwey 転移後の磁区の微細化の原因は結晶磁気異方性が極端な一軸磁気異方性に変化したためであることが示唆された。また、転移後の SAEDP を観察したところ、相転移前後の結晶方位関係は磁場中冷却の場合と同様に $[010]_m/[\bar{1}10]_c$ を示していた (Figure 3-7(a))。

Verwey 転移による双晶の形成に着目してみると、ゼロ磁場冷却では磁場中冷却で見られたような $[001]_m$ に平行な双晶の形成が確認されなかった (Figure 3-6(a))。95 K において同試料を高倍率で観察したところ、Figure 3-7(b) に示すように双晶は $[100]_m$ に沿って規則正しく形成されていることが判明した。双晶の幅は 40 ± 10 nm 程度であ

り、磁場冷却の場合に比べ 20 nm ほど狭くなっていた。以上の事より、Sample $[\bar{1}10]_c$ において $[\bar{1}10]_c$ 方向に外部磁場を印加した場合、本来ゼロ磁場中で $[100]_m$ 方向に形成される双晶が $[001]_m$ 方向へと向きを変えることが判明した。

磁場中冷却及びゼロ磁場冷却それぞれの場合において、磁化の様子を詳しく解析するために OAEH によるホログラムの取得を行った。Figure 3-8(a-c) はそれぞれ 95 K における (a) 磁場中冷却組織の位相再生像、(b) ゼロ磁場冷却組織の位相再生像、(c) 磁場冷却組織中に生じた 180° 磁壁の位相変化に関するラインプロファイルである。ここでホログラムは磁場中冷却及びゼロ磁場冷却それぞれの場合において共に、試料を $+70^\circ$ 傾斜させ OL レンズの励磁によって 1.5 T の磁場を試料面内方向に印加した後、OL レンズの励磁を off にして試料傾斜を 0° に戻し、ゼロ磁場の環境で取得した。

Figure 3-8(a) において、磁区は $[001]_m$ 方向へ平行に形成された双晶間に形成されており、全体としてジグザグ状の構造を示していた。ここで、Figure 3-8 に示す色相環は磁化方向及び磁化の強さを表している。各ジグザグ構造は約 134° のなす角を示しており、ジグザグ構造全体として磁化方向は $[100]_m$ 及び $[\bar{1}00]_m$ 方向に向いていた。一方、Figure 3-8(b) では磁区は $[001]_m$ 方向に平行に形成された双晶と相互作用を示さず、典型的な磁区のみが観察された。

Figure 3-8(a) には磁区のジグザグ構造のほかに 180° 磁壁の存在も確認され、 180° 磁壁内部には 100 nm 程のサイズの渦状磁区が複数形成されていることが判明した。この渦状磁区は 180° 磁壁における磁壁エネルギーを緩和させるために形成されたものだと考えられる。一般的に、 180° 磁壁における磁壁エネルギーの緩和の際には、磁壁内部に "cross-tie" 構造を形成することが知られているが⁸⁶、Figure 3-8(a) において 180° 磁壁は双晶を横断するように存在していたため、複雑な渦状磁区を形成したと推察される。Figure 3-8(c) に示す 180° 磁壁における位相変化のラインプロファイルによると、位相変化の幅すなわち磁壁の幅は 65 nm であり、磁場中冷却組織に形成された双晶の間隔とおおよそ等しいことが判明した。すなわち、磁場中冷却組織に形成された双晶の間隔は、ジグザグ構造における緩やかな磁壁を形成するために十分な幅であったと考えられる。

ここで、磁場中冷却組織で生じた磁区のジグザグ構造形成メカニズムと、ゼロ磁場冷却組織で磁区のジグザグ構造が現れなかった原因に関して、単斜晶の一軸磁気異方性を踏まえながら考察する。3-1 節で述べたように、 Fe_3O_4 は単斜晶系において $[100]_m$ 方向に磁化困難軸を、 $[001]_m$ 方向に磁化容易軸を持つ。磁場中冷却組織において、双晶は磁化容易軸である $[001]_m$ 方向に平行に形成されており、さらに磁区のジグザグ構造は全体として磁化困難軸である $[100]_m$ 方向に磁化を示していた。このとき、双

晶に沿って磁区のジグザグ構造を形成することにより、各磁区において磁化の方向は磁化困難軸から外れた方向を向くことが出来る。これにより磁化困難軸に平行に磁化する場合と比較して磁気異方性エネルギーを小さくすることが可能となる。すなわち、磁場中冷却組織における磁区のジグザグ構造は磁気異方性エネルギーを小さくするために形成されたものであると推察される。Figure 3-9 は磁場中冷却組織における複数の磁区を観察した例であるが、磁化方向が磁化困難軸に沿っている赤色と緑色の領域ではジグザグ構造が明瞭であるのに対し、磁化困難軸から外れているオレンジ色の領域では、磁化困難軸からの磁化方向の回避が必要ないためジグザグ構造が不明瞭となっており、上記の推察を支持する結果となっている。また、双晶が磁化困難軸である $[100]_m$ 方向に平行に形成されている場合、ジグザグ構造の形成が磁気異方性エネルギーの緩和に寄与しない。よってゼロ磁場冷却組織においては磁区のジグザグ構造の形成が見られず、典型的な磁区構造のみが存在したと考えられる。

Figure 3-10 に Sample $[001]_c$ を磁場中冷却した際の、Verwey 転移前後の TEM 像及び SAEDP を示す。相転移前後で結晶方位は $[001]_m/[001]_c$ の関係を示し、双晶は Sample $[\bar{1}10]_c$ で見られたような規則的な形成ではなく、 $[\bar{1}10]_m$ 及び $[110]_m$ 方向に沿って疎らに形成されていた。Figure 3-11 は磁場中冷却した Sample $[001]_c$ の 95 K における Lorentz TEM 像である。試料に対して垂直方向に磁場を印加した際 (Figure 3-11(a))、磁壁は典型的な "labyrinth" 構造を示し⁸⁵、磁化容易軸である $[001]_m$ 方向に磁化されていることが確認された。試料に対し面内方向に磁化した場合においても (Figure 3-11(b))、磁化は同様に $[001]_m$ 方向を示した。一般的に薄膜試料の場合、磁化は形状磁気異方性により面内方向が優勢であるが、単斜晶系 Fe_3O_4 において磁化は形状磁気異方性よりも結晶磁気異方性に依存することが判明した。

Figure 3-12 は Sample $[001]_c$ をゼロ磁場冷却した際の、95 K における Lorentz TEM 像、SAEDP、形成された双晶の TEM 像である。ゼロ磁場冷却において、試料内の磁区は一部 labyrinth 構造を示し、大部分の領域が一つの大きな磁区となっていた。相転移前後において結晶方位は $[1\bar{1}0]_m/[001]_c$ の関係を示し、規則的な双晶が $[110]_m$ 方向に形成されていた。ゼロ磁場冷却後、この試料に対し 95 K において磁場を薄膜面法線方向である $[1\bar{1}0]_m$ に平行に印加したところ、結晶方位は $[1\bar{1}0]_m$ 方向から $[001]_m$ 方向へと変化し、さらに規則的な双晶が消失する現象が見られた (Figure 3-13)。すなわち、磁場印加後の試料組織及び結晶方位は、Figure 3-10 で示した磁場中冷却で観察された結果と等しくなり、Sample $[001]_c$ の場合は Verwey 転移後における磁場印加も試料の状態を著しく変化させることが分かった。

3-3-2. ナノ粒子における Fe₃O₄ の磁区構造

Figure 3-14(a-d) に本研究で用いた Fe₃O₄ ナノ粒子の室温における BF-STEM 像、原子分解能 HAADF-STEM 像、HAADF-STEM トモグラフィによる三次元再構築像、及びナノ粒子の三次元的な模式図を示す。二次元観察の結果、ナノ粒子は粒界や転位、積層欠陥のない単結晶であった。また立方体の一辺は約 160 nm であり、各面は [001]_c 方向に対応していた。三次元観察の結果、ナノ粒子は各頂点が切り落とされた切頂六面体を示していた。切頂面と{001}面は、{001}面と{111}面のなす角である 125.3° を示していたため、各切頂面は{111}面であることが判明した。

Figure 3-15 はそれぞれ、上記ナノ粒子が単体、三連結、六連結の状態分散していた視野における OAEH のホログラム及び残留磁気の位相再生像である。単体のナノ粒子において磁区は渦状に形成されており(Figure 3-15(a,b))、三連結ナノ粒子では連結鎖の長手方向に磁化し、先端のナノ粒子一部において渦状磁区を形成していた(Figure 3-15(c,d))。また、三連結ナノ粒子において連結鎖の長手方向の磁化は切頂六面体の[001]_c 方向からわずかに角度を持っていた。これは立方晶の磁化困難軸 <001>_c 方向への磁化を回避し、磁化容易軸である <111>_c 方向に近い方向へ磁化したことを示しており、三連結ナノ粒子において磁化は結晶磁気異方性に依存することが示唆された。一方、Figure 3-15(e,f) に示す六連結ナノ粒子では、磁化は [001]_c 方向へ完全に平行な連結鎖の長手方向に磁化しており、ナノ粒子が直線状に多数連結した場合、磁化は形状磁気異方性に従うことを示していた。本実験では、TEM 内で OL レンズを用いた磁化反転が簡便な形状磁気異方性依存の六連結ナノ粒子に関してその場冷却 OAEH を行い、各温度における電場情報と磁場情報の定量解析を行った。

Figure 3-16 にそれぞれ六連結ナノ粒子の室温及び 95 K におけるホログラム、残留磁気の位相再生像、平均内部ポテンシャルの位相再生像を示す。Figure 3-16(a, b) のホログラムでは各温度でナノ粒子に大きな変化は見られず、95 K においてナノ粒子内にはバルク試料で見られたような双晶の形成は見られなかった。Figure 3-16(c,d) の残留磁気の位相再生像では、各温度ともに磁化は連結鎖の長手方向であり、95 K において磁化がわずかに大きくなっていることが確認された。室温において連結鎖内の磁化方向がわずかに歪んでいるが、これはナノ粒子の回折コントラストによるアーティファクトである。残留磁気の位相再生像から測定される位相変化値から、以下の式を用いて連結鎖の磁束密度を測定した⁶⁰。

$$\Delta\phi_m = 2.044 \left(\frac{e}{\hbar}\right) |B_{\perp}| a^2 \quad (3-1)$$

ここで $\Delta\phi_m$ は磁化に由来する位相変化、 e は電気素量、 \hbar は換算プランク定数、 B_{\perp} は磁束密度である。また、 a は球状磁性体の半径であるが、ここではナノ粒子の一辺の

長さの 1/2 に置き換えている。室温における連結鎖の磁束密度は 0.52 T と算出され、95 K における磁束密度は 0.67 T と算出された。Figure 3-16(e,f) の平均内部ポテンシャルの位相再生像からは、以下の式を用いて平均内部ポテンシャルを測定した⁶⁰。

$$\Delta\phi_e(x, y) = C_E V_0 t(x, y) \quad (3-2)$$

ここで $\Delta\phi_e(x, y)$ は静電場の電位に由来する位相変化、 C_E は TEM の加速電圧に依存する定数で 300 kV の場合 6.53×10^6 rad/Vm、 V_0 は平均内部ポテンシャル、 $t(x, y)$ は試料の厚みである。これにより室温における平均内部ポテンシャルは 17.3 V、95 K における平均内部ポテンシャルは 18.4 V と算出された。同様の測定を他の温度域でも行い連結鎖の磁束密度及び平均内部ポテンシャルそれぞれの温度依存性を調査した。Figure 3-17 に結果を示す。Figure 3-17(a) において、磁化は試料温度が下がるとともに大きくなる傾向にあった。この磁化の振る舞いはバルク体の Fe_3O_4 において一般的なものである⁸⁷。バルク体の Fe_3O_4 では、Verwey 転移温度において磁化は不連続に変化することが報告されているが⁸⁷、本実験における Verwey 転移温度と予想される 110 K 付近においても磁束密度は緩やかに上昇するのみで大きな変化はなく、ナノ粒子において Verwey 転移前後で磁化に特異な変化は生じないことが示唆された。Figure 3-17(b) において、平均内部ポテンシャルは 110 K まで緩やかに上昇し、110 K 以下で急激に上昇する様子が確認された。平均内部ポテンシャルは物質の構成元素と密度に依存するため、一般的には温度依存性は無い。本実験で見られた平均内部ポテンシャルの上昇は、冷却によって生じた試料の電気抵抗上昇による電子線の charge-up に由来するものであると考えられる。Figure 3-2 に示す通り、 Fe_3O_4 は室温から Verwey 転移温度までの温度域において半導体的な電気伝導性を示し、温度低下とともに電気抵抗は大きくなる。これによって電子線の charge-up が試料の冷却とともに大きくなり、位相変化に現れたと考えられる。また、110 K において平均内部ポテンシャルが急激に上昇したことから、この温度において電気抵抗に急激な変化が生じた、すなわち Verwey 転移が生じたと考えられる。

3-4. 小括

本章では、低温で生じる Fe_3O_4 の Verwey 転移に関して、Lorentz TEM 及び OAEH におけるその場冷却観察及びその場磁場印加観察を行い、バルク体とナノ粒子それぞれの場合における Fe_3O_4 の結晶構造及び磁区構造の変化を直接的に観察した。以下に本

実験で得られた知見を記述する。

- ・ 薄膜の法線方向が $[\bar{1}10]_c$ 方向となるように切り出された単結晶薄膜試料に対して磁場中冷却を行った結果、相転移前後で結晶方位は $[010]_m//[\bar{1}10]_c$ の関係を示し、双晶は $[001]_m$ 方向に沿って規則正しく形成された。双晶間には磁区が形成され、全体としてジグザグ構造を示していた。同試料のゼロ磁場冷却において双晶は $[100]_m$ 方向に沿って規則正しく平行に形成され、磁区との相互作用を示さなかった。磁区のジグザグ構造は磁化困難軸への磁化を回避するために形成されたものであると推察された。

- ・ 薄膜の法線方向が $[001]_c$ 方向となるように切り出された単結晶薄膜試料に対して磁場中冷却を行った結果、相転移前後で結晶方位は $[001]_m//[001]_c$ の関係を示し、磁区は "Labyrinth" 構造を示した。ゼロ磁場冷却においては、相転移前後で結晶方位は $[1\bar{1}0]_m//[001]_c$ の関係を示し、規則的な双晶が $[110]_m$ 方向に沿って形成されていた。相転移後に試料に対して磁場を $[1\bar{1}0]_m$ に平行に印加したところ、結晶方位が $[1\bar{1}0]_m$ 方向から $[001]_m$ 方向へ回転し、さらに規則的な双晶が消失する様子が観察された。

- ・ ナノ粒子において、試料内の磁束密度は温度の低下とともに大きくなる傾向にあった。この磁束密度の上昇は Verwey 転移時において特異な変化を見せず、転移前後においても緩やかに上昇するのみであったことから、ナノ粒子において Verwey 転移前後で磁化に特異な変化は生じないことが示唆された。

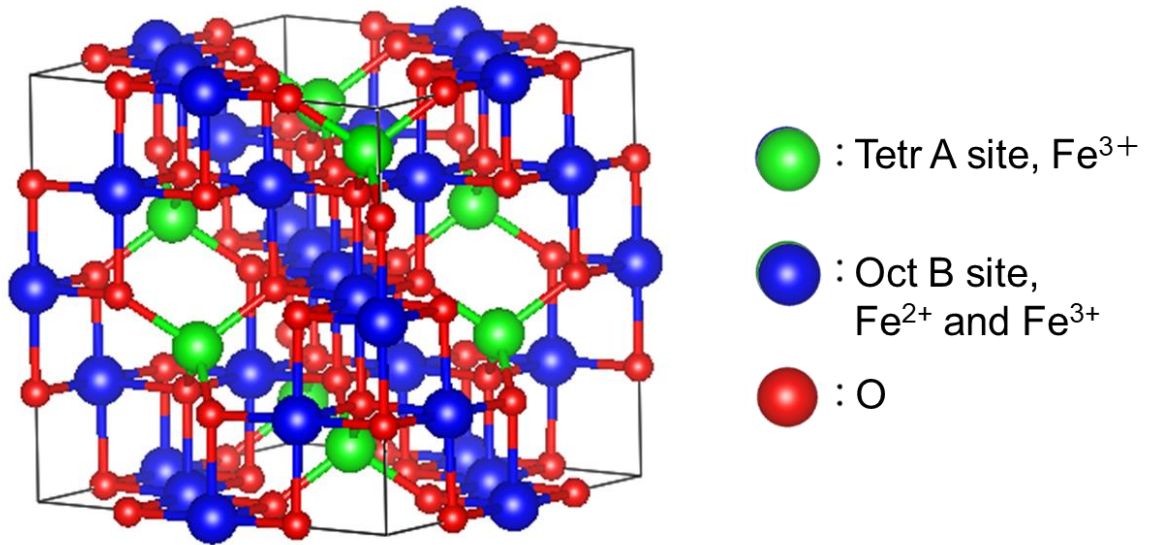


Figure 3-1. 室温における Fe_3O_4 の結晶構造. O^{2-} を頂点とした正四面体配位の中心位置である A サイトに Fe^{3+} が占有し、 O^{2-} を頂点とした正八面体配位の中心位置である B サイトに Fe^{2+} と Fe^{3+} が無秩序に占有する. 結晶構造描写には Vesta を用いた⁸⁸.

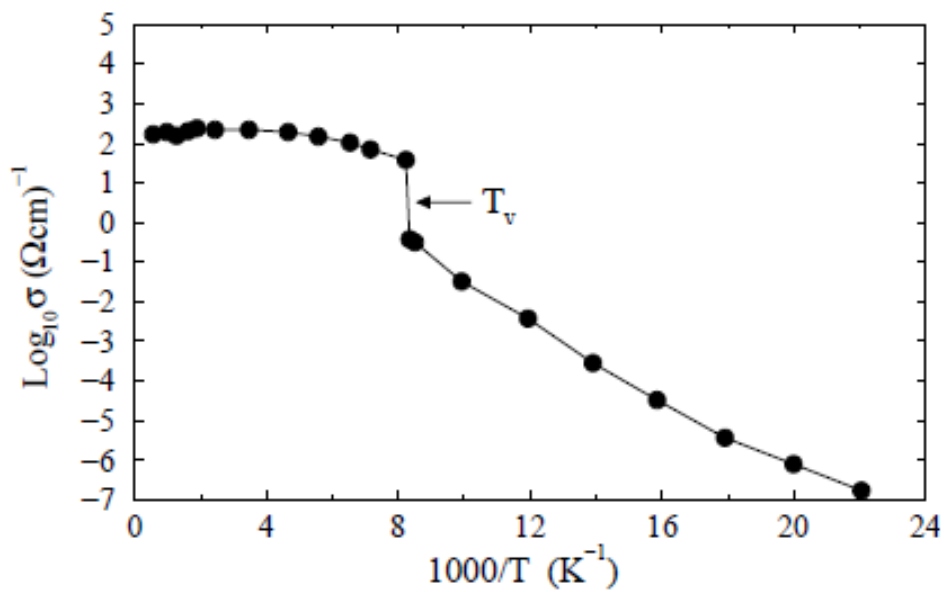


Figure 3-2. Fe_3O_4 の電気伝導率と温度の関係⁷³.

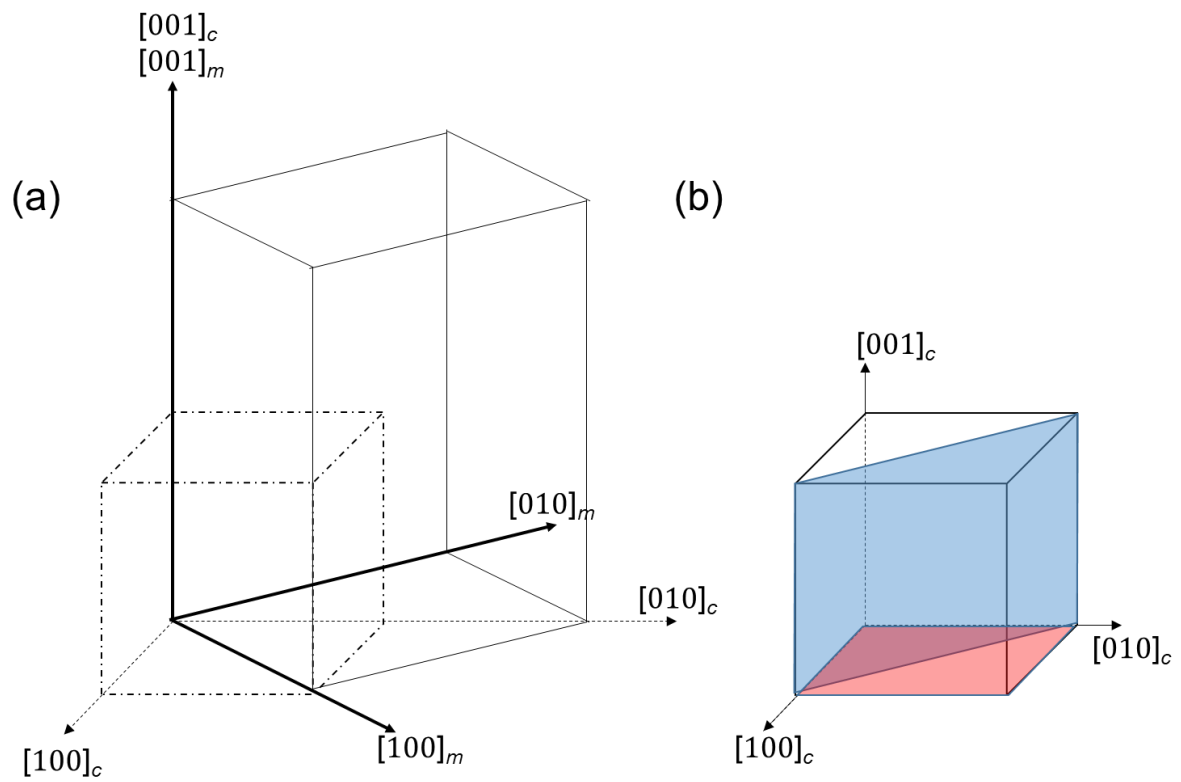


Figure 3-3. (a) Fe_3O_4 の Verwey 転移における立方晶と単斜晶の結晶方位関係. 破線が立方晶を、実線が単斜晶を表す. (b) 本実験で作製した FIB 試料の結晶方位面. 赤色が Sample $[001]_c$ を、水色が Sample $[\bar{1}10]_c$ を表す.

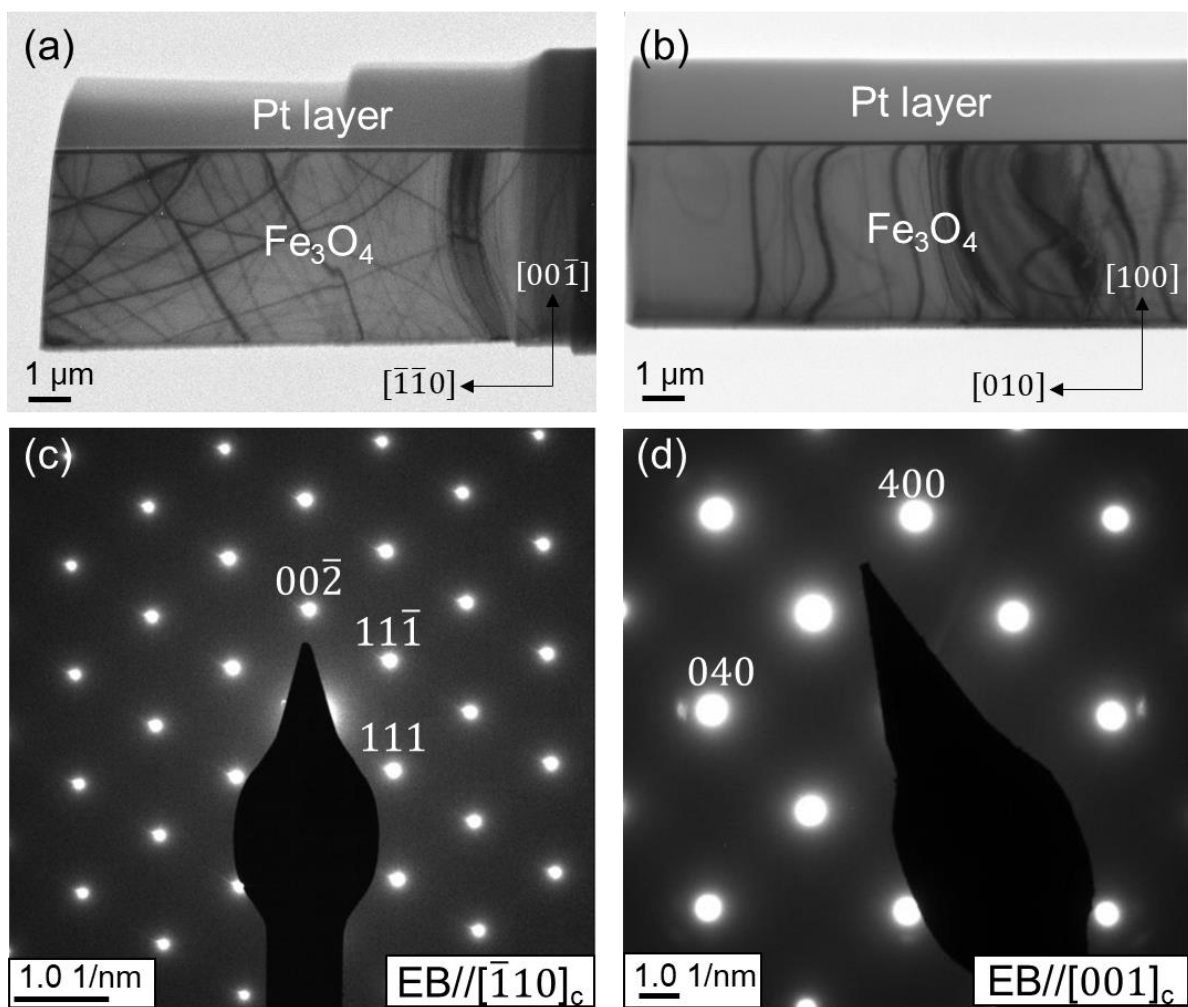


Figure 3-4. (a) Sample $[\bar{1}10]_c$ の TEM 像. (b) Sample $[001]_c$ の TEM 像. (c) Sample $[\bar{1}10]_c$ の SAEDP. (d) Sample $[001]_c$ の SAEDP.

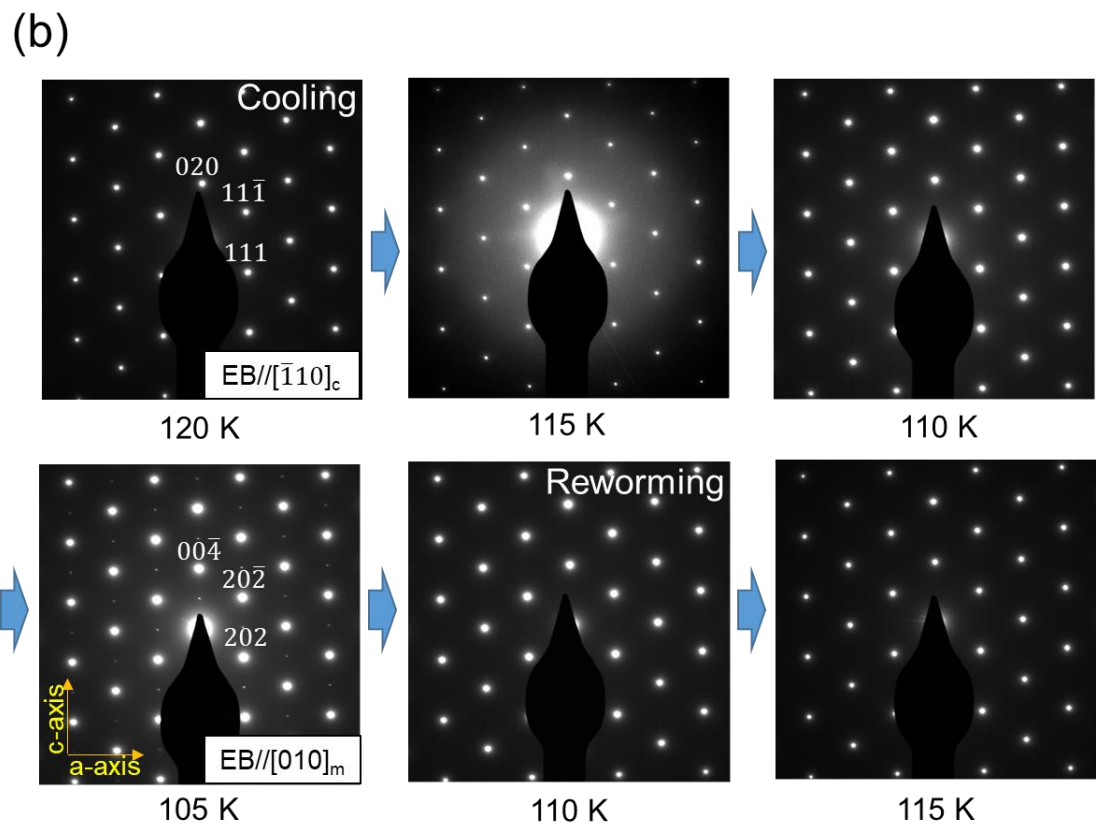
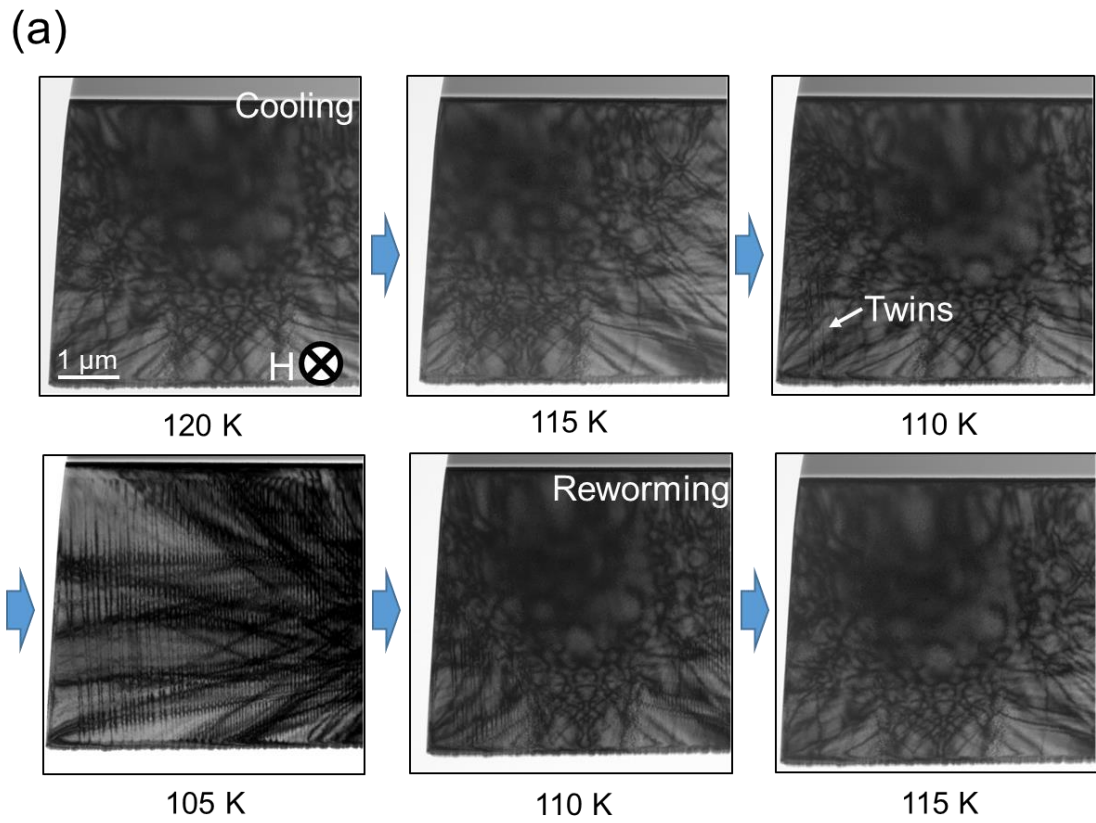
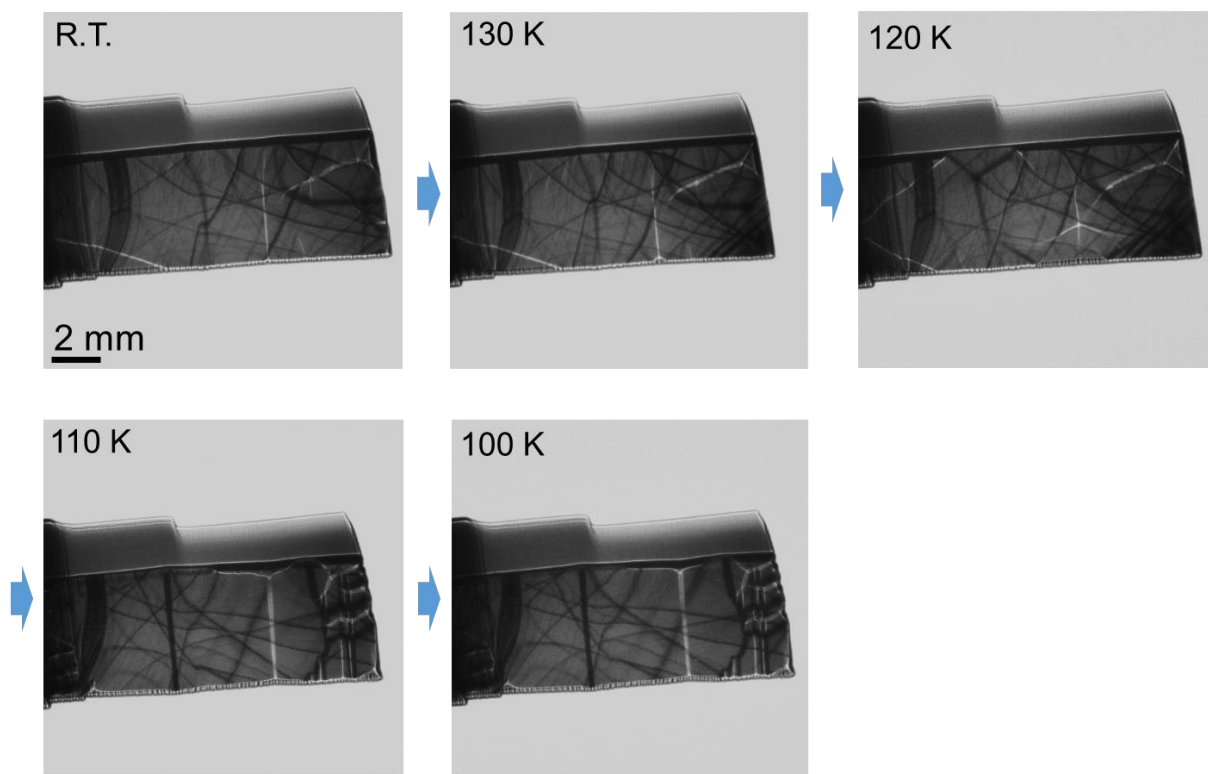


Figure 3-5. (a) Sample $[\bar{1}10]_c$ の磁場冷却観察における各温度での BF-TEM 像. (b) Fig. 3-5(a)のそれぞれの温度における SAEDP.

(a)



(b)

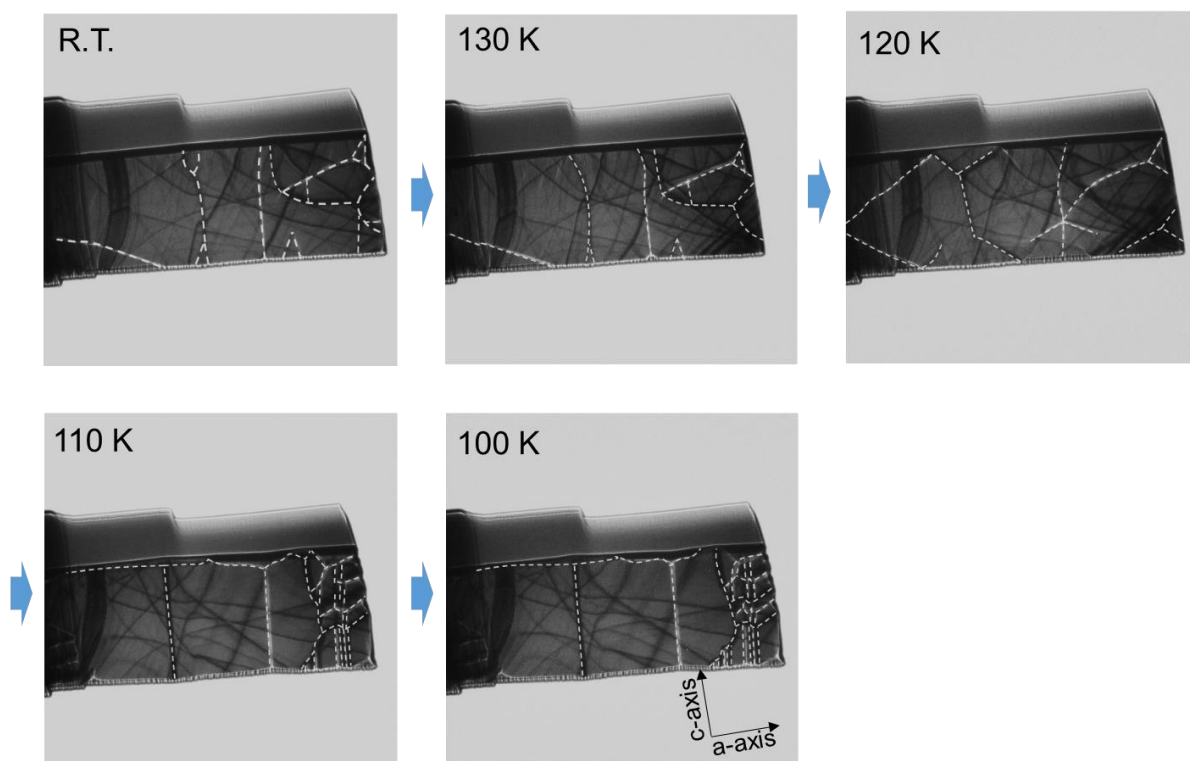


Figure 3-6 (a) Sample $[\bar{1}10]_c$ のゼロ磁場冷却における各温度での Lorentz TEM 像. (b) Fig. 3-6(a)の磁壁のコントラストを破線で示した像.

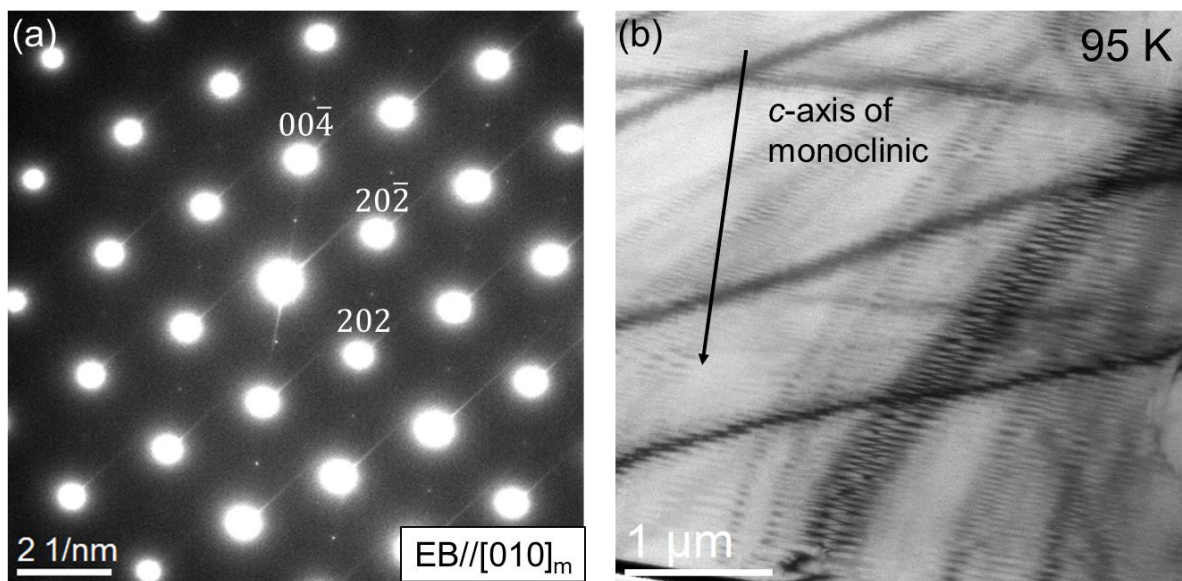


Figure 3-7. (a) Sample $[\bar{1}10]_c$ のゼロ磁場冷却における 95 K での SAEDP. (b) Sample $[\bar{1}10]_c$ のゼロ磁場冷却で形成された双晶の BF-TEM 像.

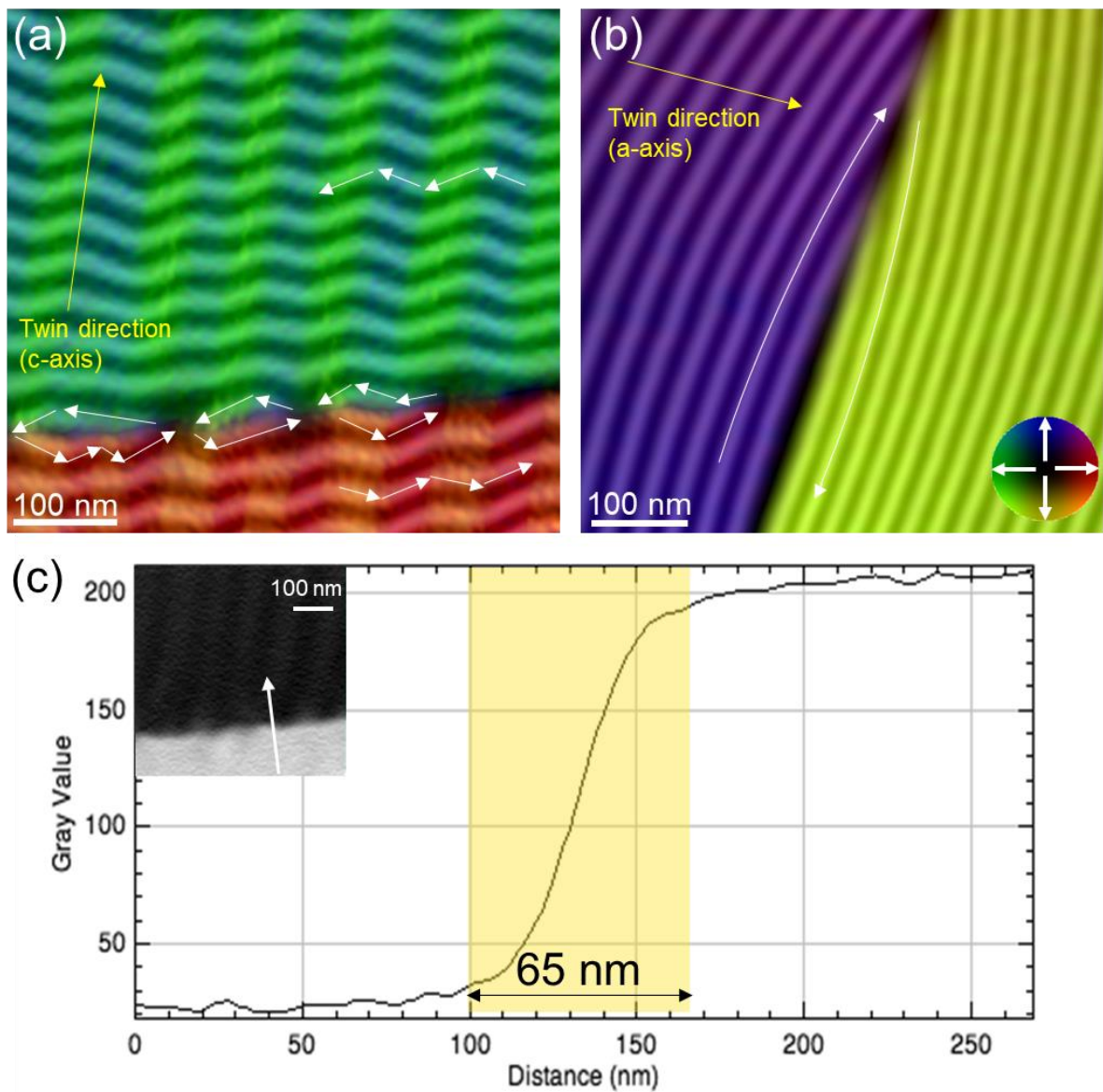


Figure 3-8. (a) Sample $[\bar{1}10]_c$ の磁場冷却で形成された双晶組織における位相再生像. (b) Sample $[\bar{1}10]_c$ のゼロ磁場冷却で形成された双晶組織における位相再生像. (c) Fig. 3-8(a)で観察された 180° 磁壁における位相変化のラインプロファイル. ラインプロファイルは Fig. 3-8(c) 左上部に示されるグレースケールで表示した位相再生像の白矢印の方向に対して取得された.

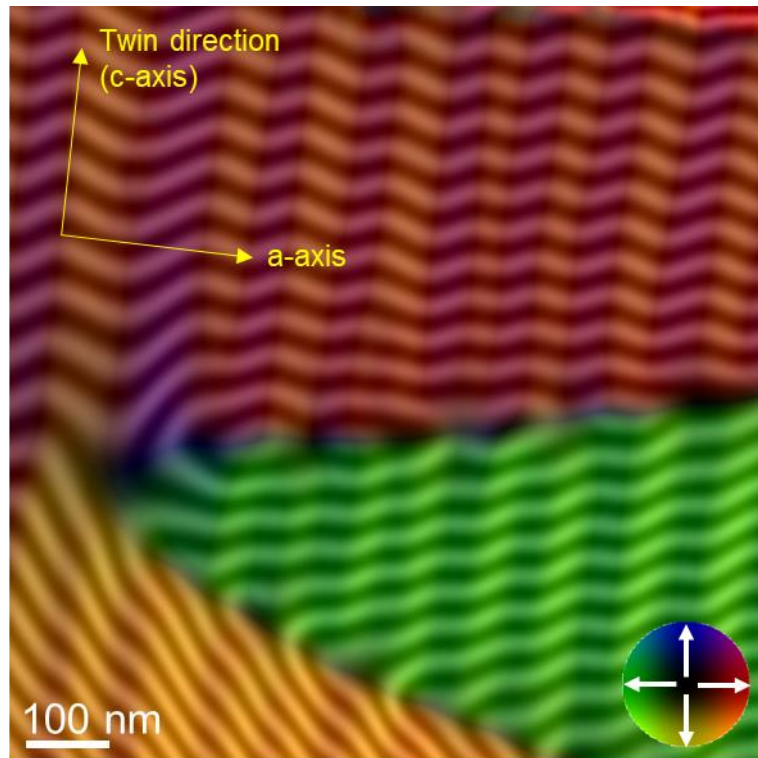


Figure 3-9. Sample $[\bar{1}10]_c$ の磁場冷却で得られた様々な磁区を含む領域の位相再生像. a 軸方向に平行に磁化されている赤色及び緑色の領域ではジグザグ構造が明瞭であるのに対し、 a 軸から外れた方向に磁化されているオレンジ色の領域ではジグザグ構造が不明瞭になっている.

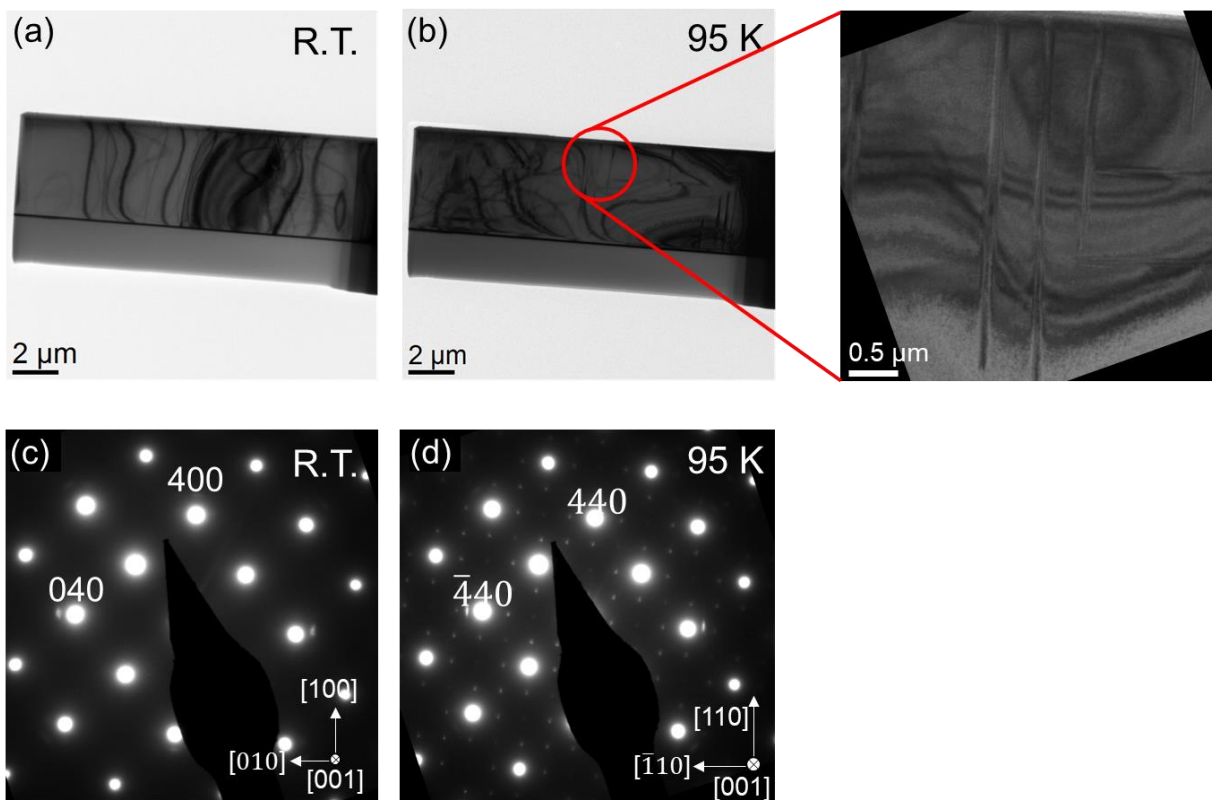


Figure 3-10. (a) Sample [001]_cの室温における BF-TEM 像. (b) Sample [001]_cの磁場冷却における 95 K での BF-TEM 像. (c) Fig. 3-10(a)の SAEDP. (d) Fig. 3-10(b)の SAEDP.

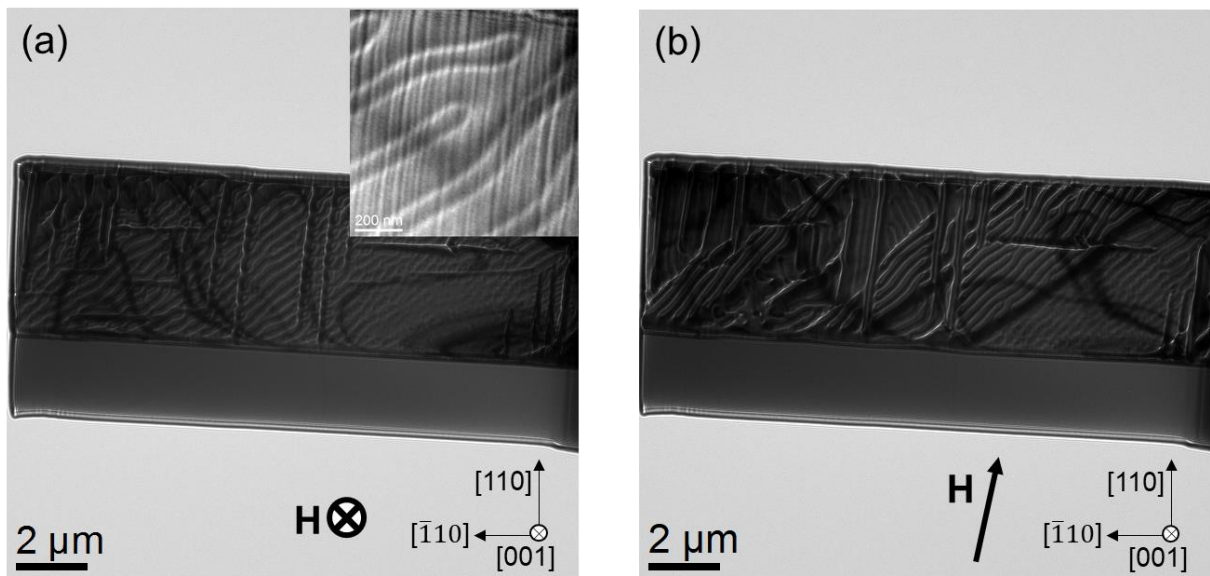


Figure 3-11. (a) Sample [001]_c の磁場冷却において面外方向に磁場印加した際の 95 K での Lorentz TEM 像. (b) Sample [001]_c の磁場冷却において面内方向に磁場印加した際の 95 K での Lorentz TEM 像.

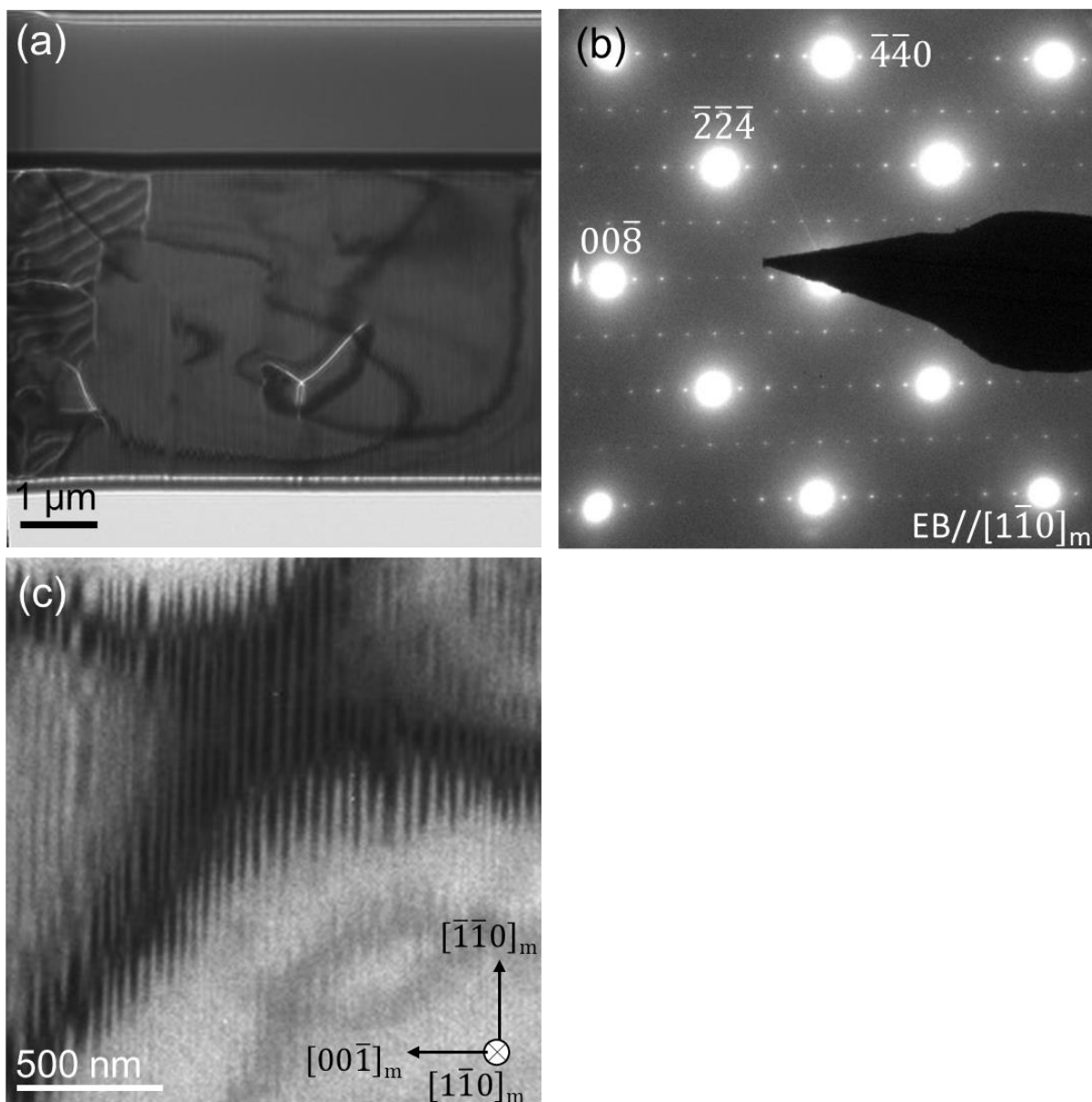


Figure 3-12. (a) Sample $[001]_c$ のゼロ磁場冷却における 95 K での Lorentz TEM 像. (b) Fig.3-12(a)においてゼロ磁場で取得した SAEDP. (c) Sample $[001]_c$ のゼロ磁場冷却で形成された双晶の TEM 像.

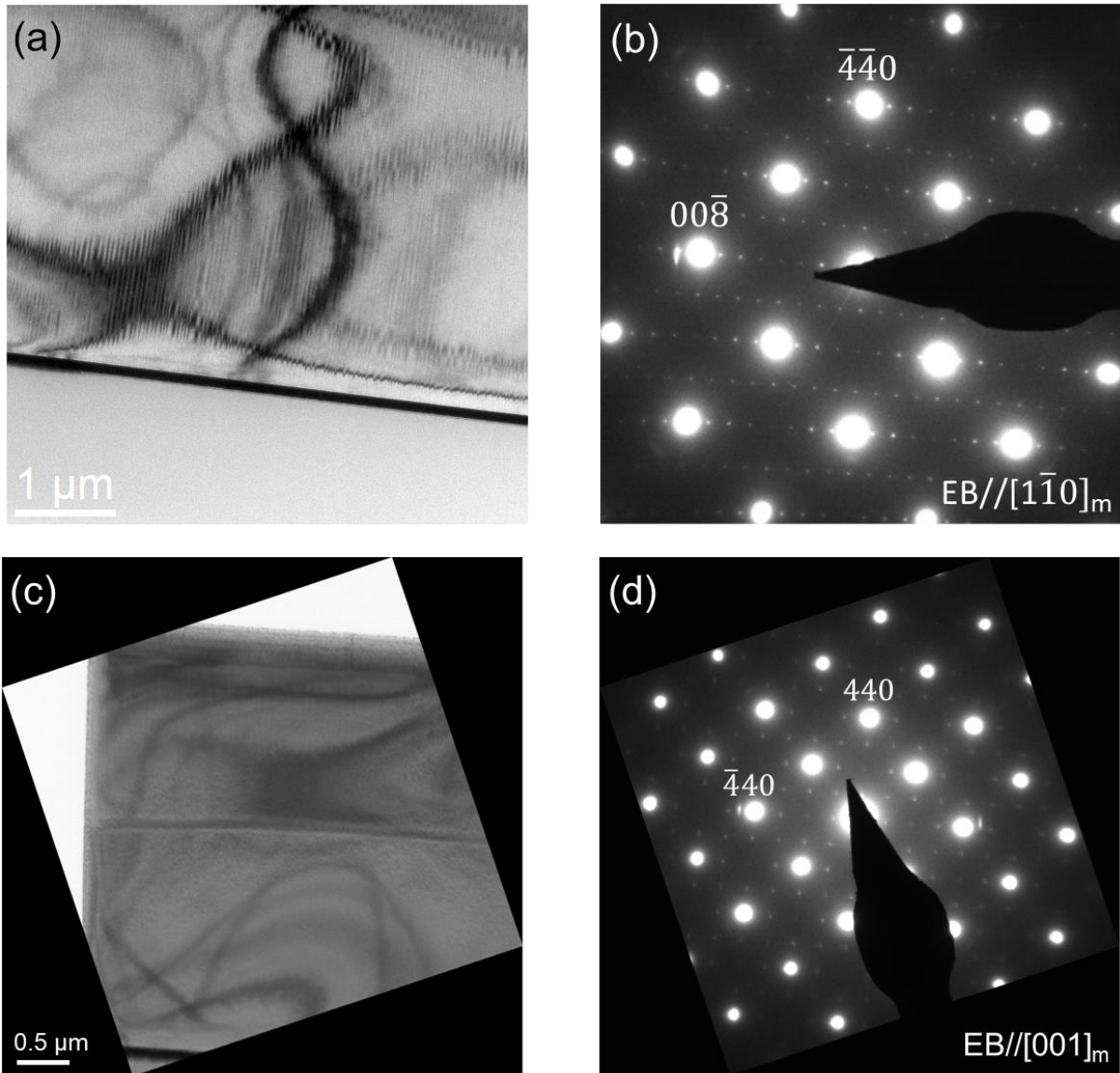


Figure 3-13 (a) Sample $[001]_c$ のゼロ磁場冷却で得られた双晶の BF-TEM 像. (b) Fig. 3-13(a) の SAEDP. (c) Sample $[001]_c$ においてゼロ磁場冷却を行い、95 K で磁場を印加した際の BF-TEM 像. (d) Fig. 3-13(c) の SAEDP.

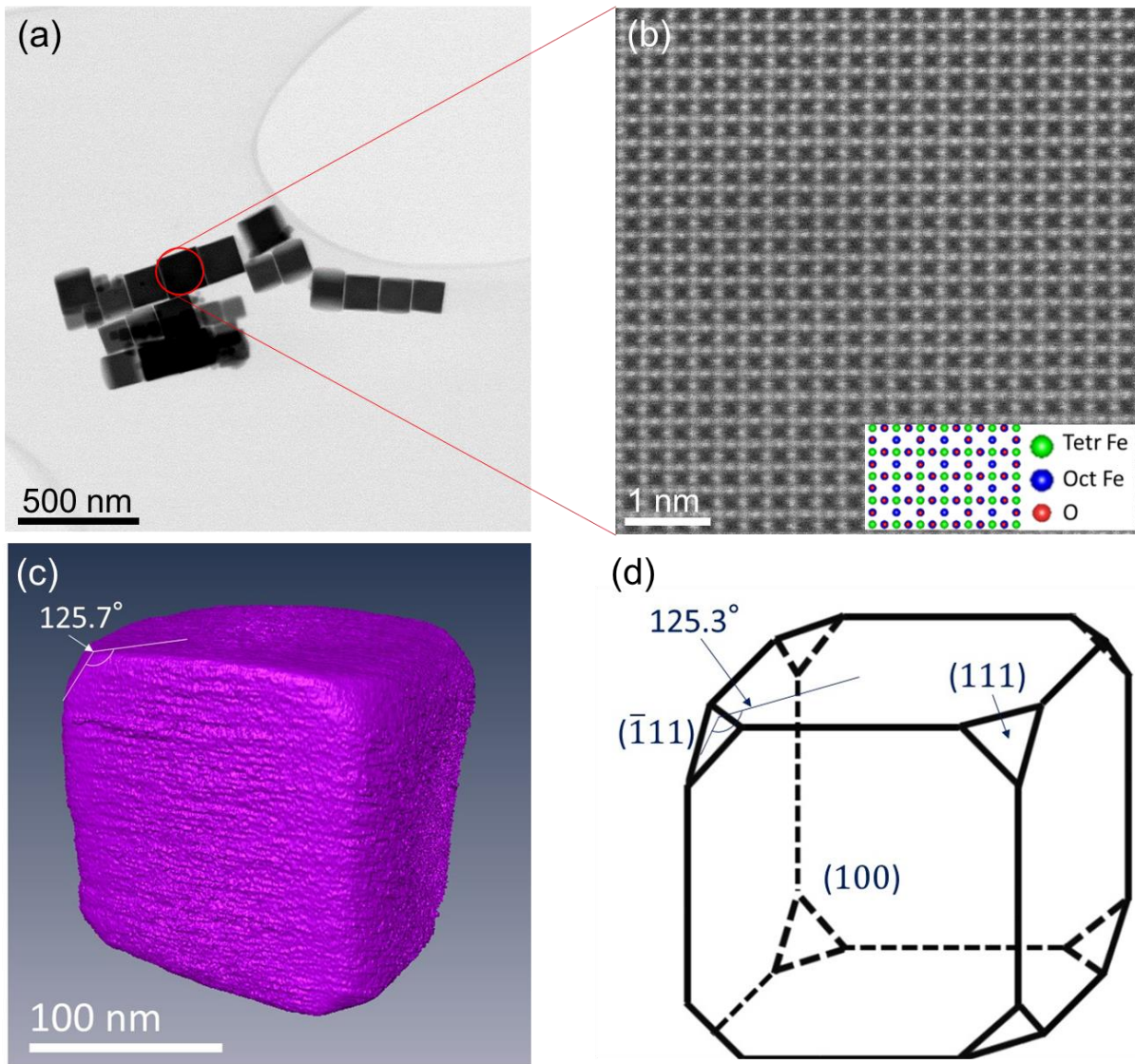


Figure 3-14. (a) Fe_3O_4 ナノ粒子の BF-STEM 像. (b) Fig. 3-14(a)の赤丸で囲まれた領域の HAADF-STEM 像. (c) Fe_3O_4 ナノ粒子の三次元再構築像. (d) Fig. 3-14(c)の模式図.

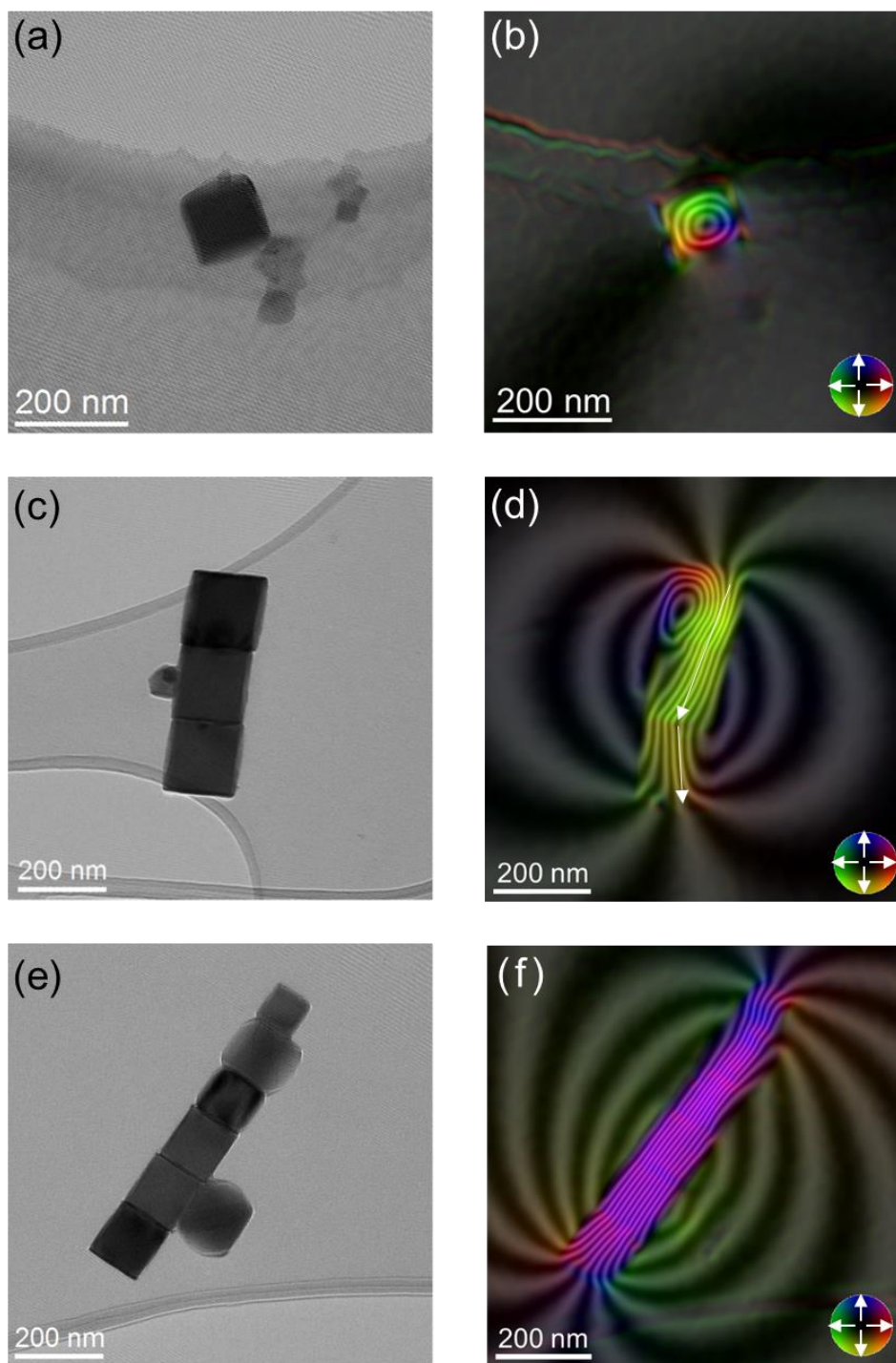


Figure 3-15. (a) 単体として存在した Fe_3O_4 ナノ粒子のホログラム. (b) Fig. 3-15(a)の残留磁気の位相再生像. (c) 三連結した Fe_3O_4 ナノ粒子のホログラム. (d) Fig. 3-15(c)の残留磁気の位相再生像. (e) 六連結した Fe_3O_4 ナノ粒子のホログラム. (f) Fig. 3-15(e)の残留磁気の位相再生像.

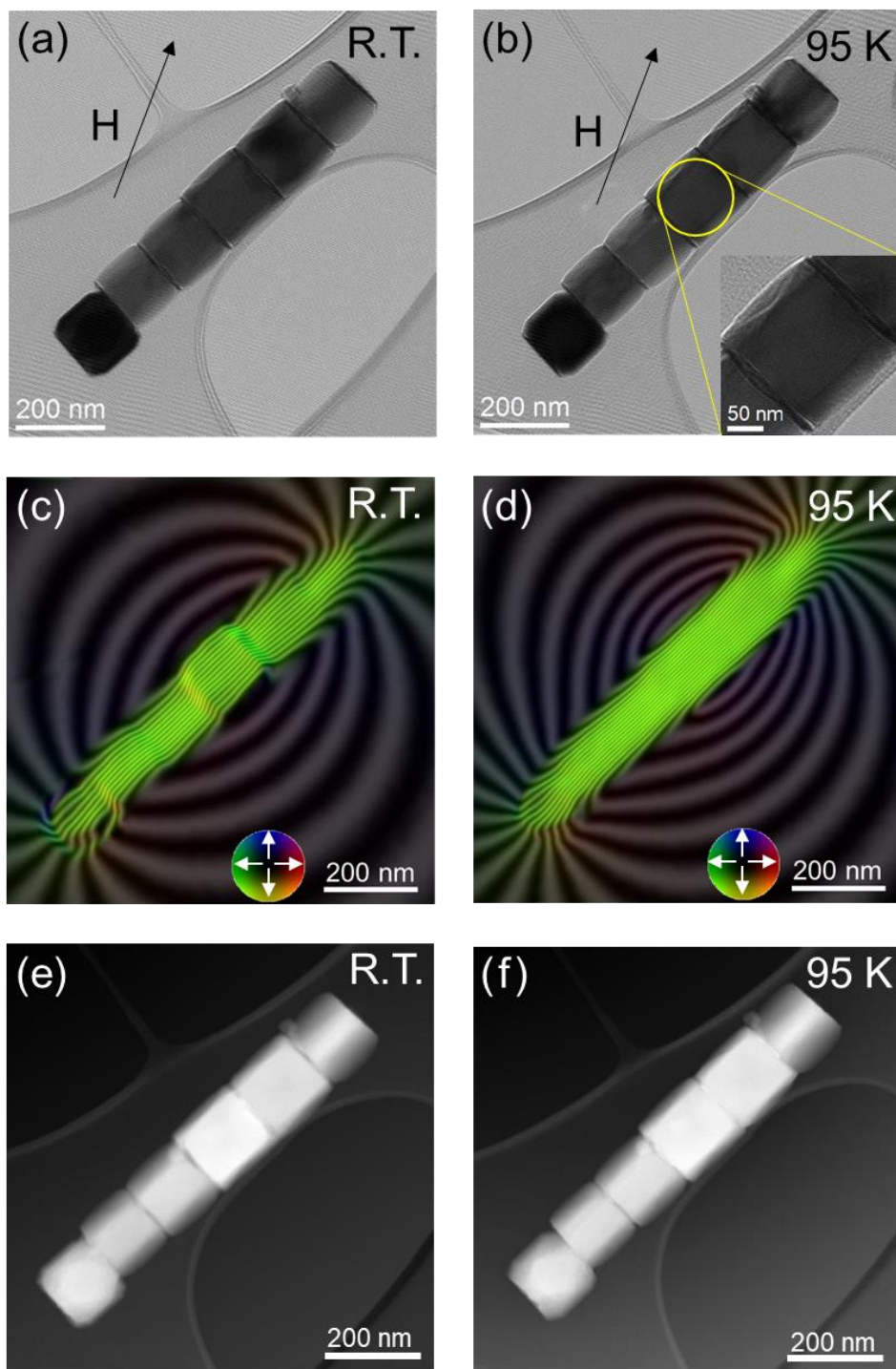


Figure 3-16. (a) 六連結した Fe_3O_4 ナノ粒子の室温におけるホログラム. (b) 六連結した Fe_3O_4 ナノ粒子の 95 K におけるホログラム. (c) Fig. 3-16(a)の残留磁気の位相再生像. (d) Fig. 3-16(b)の残留磁気の位相再生像. (e) Fig. 3-16(a)の平均内部ポテンシャル. (f) Fig. 3-16(b)の平均内部ポテンシャル.

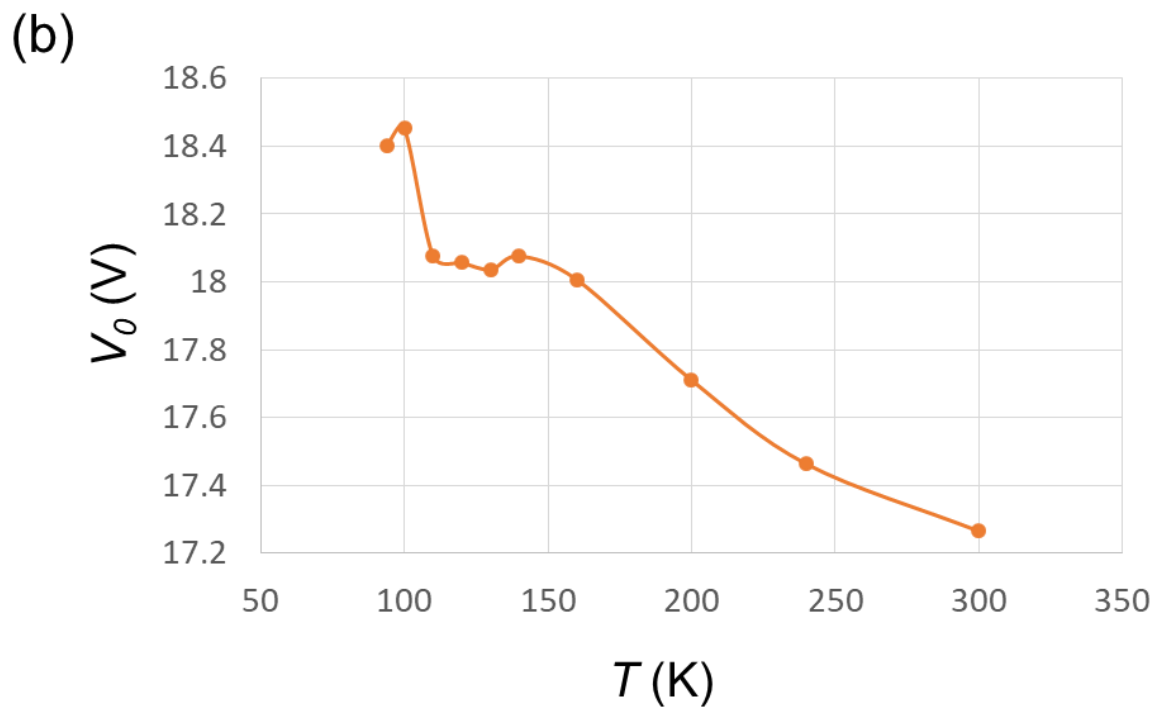
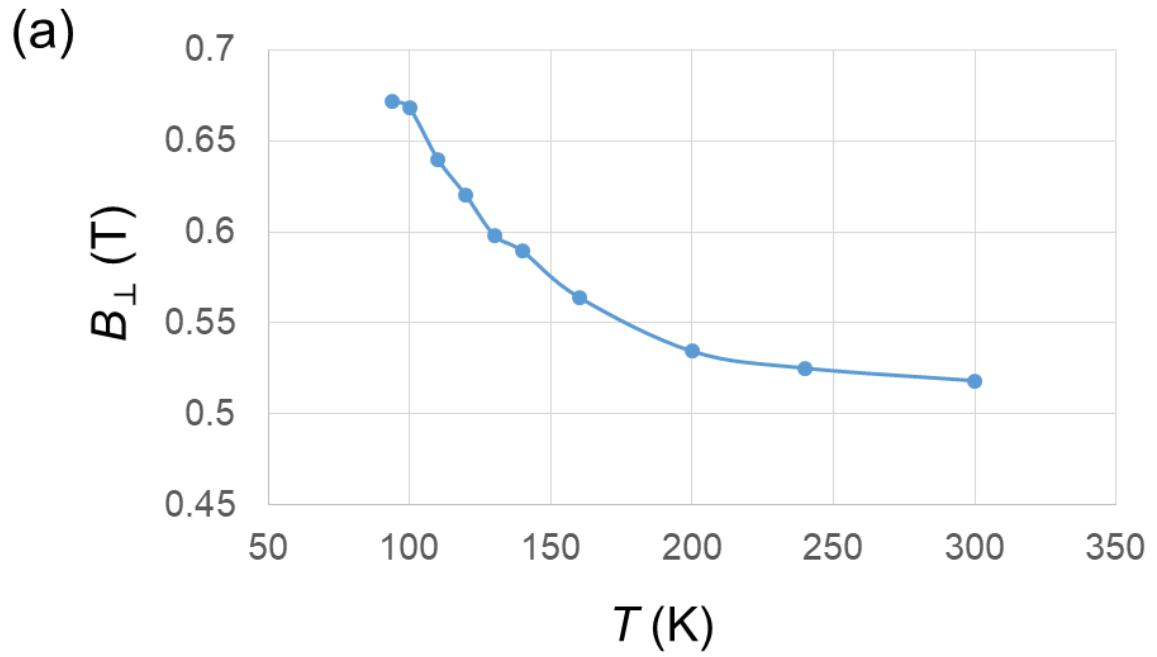


Figure 3-17. (a) 六連結した Fe_3O_4 ナノ粒子の各温度における磁束密度. (b) 六連結した Fe_3O_4 ナノ粒子の各温度における平均内部ポテンシャル.

第4章 Cu 添加 Al-Mg-Si 系合金における時効析出物の構造変化の解析

4-1. 緒言

アルミニウム (Al) は地球の地殻を構成する元素の内、O、Si に次いで 3 番目に多い元素であり、今日では産出されるボーキサイトから製錬されている。Al の比重は Fe や Cu と比較して 1/3 程度であり、軽量かつ高い比強度を示すため、建築物や輸送機器など構造用金属材料としての利用が盛んとなっている。特に省エネルギーが求められている現代において、Al が輸送機器に産業応用される割合は非常に高い^{89,90}。Al は Mg、Mn、Cu、Si、Zn などの元素を添加することで主に固溶強化や析出強化による高強度化を図ることが出来^{91,92}、構造用材料として用いられている Al はほとんどのものが合金化されている。固溶強化は、母相中に固溶した溶質原子と母相原子の寸法差による歪み場が転位と相互作用をすることにより強度が上昇する強化機構であり、固溶強化型合金として 3000 系 (Al-Mn)、4000 系 (Al-Si)、5000 系 (Al-Mg) が挙げられる⁹¹。析出強化は、母相内に微細に分散した析出物が転位と相互作用を起こすことにより強度が上昇する強化機構であり、析出強化型合金として 2000 系 (Al-Cu)、6000 系 (Al-Mg-Si)、7000 系 (Al-Zn-Mg) が挙げられる⁹²。これらの析出強化型合金は熱処理型合金であり、熱処理の時間経過とともに強度が上昇する、いわゆる時効硬化現象を示す。

時効硬化現象は 1906 年に Wilm により Al-Cu-Mg 系合金において初めて見出された^{93,94}。発見当時、この時効硬化現象の原因に関しては不明であったが、1938 年に Guinier と Preston が X 線回折により Al-Cu 系合金の母相内に構造を持った Cu 原子の集合体が存在することを発見し^{95,96}、時効硬化メカニズムを説明するための大きな指針となった。彼らが発見した合金原子の構造体は今日において Guinier-Preston zone (G.P. zone) と呼ばれ、その構造や転位との相互作用、発現メカニズムなど多くの研究がなされている⁹⁷⁻¹⁰⁵。特に G.P. zone や析出物と転位との相互作用を明らかにすることは、析出強化型合金の強化メカニズムを正しく理解する上で最重要課題である。室温における析出強化は、転位が G.P. zone/析出物をせん断する cutting-モデル (Figure 4-1(a)) と、転位が析出物周囲に転位ループを形成し通過する Orowan-モデル (Figure 4-1(b)) が挙げられる。Cutting-モデルでは析出物のサイズが大きくなるほど転位のピン止め力が

大きくなるが、せん断が困難なサイズまで析出物が粗大化すると転位は Orowan-モデルに従い析出物を通過し、ピン止め力は低下する (Figure 4-2)¹⁰⁴。析出強化がどちらのモデルに従うかは、析出物のサイズのみならず析出物の構造や母相との整合性に依存するため、析出物の構造、形態、成長過程の解明が合金の析出強化メカニズムを明らかにするための糸口となる。合金内に分散する微細な析出物を詳細に解析するためには TEM/STEM によるナノスケール観察が必要不可欠であり、これまで Al-Cu 系、Al-Mg-Si 系、Al-Zn-Mg 系 Al 合金において TEM/STEM を用いた様々な析出物の微構造解析がなされてきた¹⁰⁶⁻¹¹⁵。この中でも Al-Mg-Si 系合金は、添加元素が Al に隣り合う Mg と Si であることから解析結果に不明瞭な点が多く、現在においても微構造について議論の尽きない材料である。

Al-Mg-Si 系合金は析出強化型 Al 合金の中で中程度の強度を持ち、加工性と耐食性に優れていることから建築部材から輸送機器に至るまで広い範囲で応用されている合金である¹¹⁶⁻¹¹⁹。時効により発現した G.P. zone は時効時間の経過とともに準安定相から安定相までの変態を示し、現在において析出過程は次のように提唱されている^{111,112,120-123}。

過飽和固溶体 → 原子クラスター → G.P. zones

→ 準安定 β'' 相 → 準安定 β' , U1, U2, B' 相 → 安定 β 相。

この析出過程やピーク時効における合金の硬さは、Mg と Si の添加量の割合や他合金元素の微量添加により変化することが知られている^{102,110,124-128}。特に、Cu の添加は Al-Mg-Si 系合金において強度を大きく上げるため、実用材料として広く用いられている。Cu 添加に伴う強度上昇は析出過程の変化によるものであると考えられており、現在においてその析出過程は次のように提唱されている^{123,129-134}。

過飽和固溶体 → 原子クラスター → G.P. zones

→ 準安定 β'' , L, C, QP, QC 相 → 準安定 β' , Q' 相 → 安定 Q 相。

Table 4-1 に現在報告されている Al-Mg-Si-(Cu) 系合金における析出物の形態、構造、組成をまとめた。この中でも特に β'' はピーク時効における主な析出物であり、数多くの研究がなされている。これまでに第一原理計算や微構造解析の知見から、 β'' は単斜晶系で組成は Mg_5Si_6 ^{111,135} や $\text{Al}_2\text{Mg}_5\text{Si}_4$ ¹³⁶、 $\text{Al}_3\text{Mg}_4\text{Si}_4$ ¹²⁰ 等が提唱されている。

Wenner らは原子分解能 STEM-EDS 法を用いて粗大に成長させた β'' の組成解析を行い、その組成が $\text{Al}_2\text{Mg}_5\text{Si}_4$ であることを実験的に明らかにした¹³⁷。しかしながら、 β'' の組成は添加元素の割合や析出物のサイズに依存することが予想されているため¹²³、Wenner らが示した β'' の組成は亜時効における β'' の組成と異なる可能性がある。さらに亜時効における β'' は Cu に由来する析出物 (C, QP, QC) の生成サイトになると予想されているため、亜時効における β'' の詳細な解析が昨今の課題である。加えて、これまでに報告された Al-Mg-Si 系合金の微構造解析はほとんどが静的に観察された結果をもとにしたものであるため、析出物の生成・変態過程や成長の様子を動的に捉えることが詳細な析出物の成長メカニズムを明らかにする上で効果的であると考えられる。

本研究では、原子分解能 HAADF-STEM 法及び STEM-EDS 法を用いた静的観察及び BF-TEM 法を用いたその場加熱観察を行うことで、Cu が添加された Al-Mg-Si 系合金における析出物の形態、構造、組成、成長過程を詳細に調査した。

4-2. 実験方法

本研究で用いた合金の組成を Table 4-2 に示す。本研究では Mg が 0.43 mass%、Si が 1.0 mass% 添加された合金に対して、Cu が無添加の試料である 4M10S 合金及び Cu が 0.17 mass% 添加された 6016 合金を実験に用いた。両合金は 823 K で 1.8 ks の溶体化処理後に冷水で急冷し、その後直ぐに 453 K で時効を施した。各時効時間における合金の硬さは、明石製作所社製のマイクロビッカース硬さ試験機 MVK-H1 を用いて荷重 0.5 kgf、荷重印加時間 10 s で 5 点測定し、平均値を割り出すことによって測定した。

TEM 用試料は E.A. Fischione Instruments 社製のツインジェット電解研磨装置 Model 110 を用いて薄膜化した。電解液は HClO_4 及び $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を 1:9 の割合で混合させた溶液を用い、電流値 20~30 mA、電圧値 20~30 V の条件で電解研磨を行った。

原子分解能像 ADF-STEM 観察は、球面収差補正装置及び冷陰極電界放出型熱電子銃を搭載した JEOL 社製 JEM-ARM200CF を加速電圧 120 kV で用いて行った。ここで 4M10S 合金では析出物が Mg、Al、Si の軽い元素により構成されているため、検出角を 45-180 mrad に設定した中角環状暗視野 STEM (middle-angle ADF-STEM: MAADF-STEM) により観察を行った。一方 6016 合金では析出物が Mg、Al、Si 及び Cu により構成されているため、検出角を 90-370 mrad に設定し、質量-厚みコントラストが支

配的な HAADF-STEM により観察を行った。原子分解能 STEM 像は観察における試料ドリフトの影響を低減し像質を向上させるため、同一視野をピクセルサイズ 512×512、スキャン速度 3 μs/pixel により複数枚取得し、HREM research 社製 SmartAlign を用いて non-rigid registration 法により重ね合わせを行った¹³⁸。

原子分解能 STEM-EDS は電子線照射による試料損傷を最小限にするため、JEM-ARM200CF において加速電圧 60 kV で実験を行った。STEM-EDS において特性 X 線は検出角 2.0 sr のシリコンドリフト検出器 (silicon drift detector: SDD) により検出し、EDS マップはピクセルサイズ 256×256、スキャン速度 46 μs/pixel で連続スキャンすることにより取得した。

その場加熱 TEM 観察は球面収差補正装置及びショットキー型電子銃を搭載した JEOL 社製 JEM-ARM200F を加速電圧 200 kV で用いて行った。試料は 1.8 ks 時効されたものを用い、Gatan 社製 Model 652 により昇温速度 10 °C/min で加熱し 453 K にて保持した。撮影は加熱開始より 1 時間毎に行い、撮影時以外はビームバルブを閉じることで電子線照射による試料損傷を最小限に抑えた。

4-3. 結果及び考察

4-3-1. 静的観察による析出物の微構造解析

Figure 4-3 に 4M10S 合金及び 6016 合金の各時効時間におけるビッカース硬さを示す。溶体化処理材 (時効 0 s) において 6016 合金のビッカース硬さは 42.8±0.8 HV であり、38.8±0.3 HV を示した 4M10S 合金よりもわずかに硬かった。これは Cu 添加による固溶強化に起因するものであると考えられる。両合金の硬さは 300 s においておおよそ等しくなり、両合金における固溶強化量と析出強化量が等しくなったことが窺えた。ピーク時効である 7.2 ks では、6016 合金は 112.2±0.8 HV、4 M10S 合金は 104.5±1.2 HV を示し、従来の報告通り Cu 添加による強度上昇が本合金でも現れたことが分かった^{124,125}。

Figure 4-4(a,b) に両合金の 1.8 ks 時効材における析出物の BF-TEM 像及び SAEDP を示す。両合金において母相の 〈001〉 方向に成長した針状析出物は、母相との整合歪みによる coffee beans コントラストを呈し、均一に分散していた。それぞれの合金において、析出物のサイズ及び数密度を測定したところ (Table 4-3)、両合金において析出物のサイズや分散状態に大きな違いは無いことが分かった。すなわち 1.8 ks 時効材

において、両合金の硬さの違いは析出物のサイズや数密度によるものではなく、析出物の構造の違いに起因するものであることが示唆された。

1.8 ks 時効材において、両合金における析出物の形態、構造の違いを解析するため、ADF-STEM による原子分解能像観察を行った。Figure 4-5(a) に 4M10S 合金で観察された典型的な β'' の断面観察像を示す。ここで、本研究では Figure 4-5(b) の β'' の模式図に示される破線円で囲まれた構造を β'' の副単位胞と見なし解析を行った。Figure 4-5(a) において、観察された β'' は結晶内に複数の欠陥を持ち無秩序構造を有していた。無秩序な構造を持つ β'' は主に Al-Mg-Si-Cu 系合金において報告されているが^{127,130}、時効初期において Cu 無添加である Al-Mg-Si 系合金でも観察されることが判明した。

Figure 4-6、Figure 4-7 に 6016 合金で観察された析出物の断面観察像及びその模式図を示す。6016 合金において、秩序構造及び無秩序構造を有する 2 タイプの β'' が観察された。Figure 4-6(a,b) において、 β'' は 6 つの β'' 副単位胞により構成され、平行四辺形上の一つの単位胞として母相内に存在していた。 β'' の原子カラムには他カラムと比較して明るい原子カラムが複数確認され、 β'' 内部に Cu 原子が一部置換していることが示唆された。Figure 4-6(c,d) に示す無秩序構造を持つ β'' において、析出物内部には Cu 原子による輝点を含まない三回対称構造が存在していることが分かった。この三回対称構造は Figure 4-7(a,b) に示す Cu 原子由来の三回対称構造に非常によく似ていることが分かった。Figure 4-7(a,b) では複数の β'' の副単位胞の中に Ding ら¹²⁷ により報告されている Cu 由来の三回対称構造 “Cu sub-unit cluster” が存在していることが分かった。Figure 4-7(a,b) に示す析出物は Cu sub-unit cluster の介入により無秩序構造を有しており、Al-Mg-Si-Cu 系合金において無秩序構造を有する析出物は β'' 内部に Cu 原子由来の構造が発現することにより生じるものであることが示唆された¹³⁰。Figure 4-7(c,d) では、先行研究において時効後期析出物として報告されている Q' がすでに無秩序構造を有する析出物内部に発現している様子が観察された。析出物内部において一つの Q' の副単位胞は β'' の副単位胞に囲まれて存在していた。もう一方の Q' の副単位胞は析出物界面において母相と整合性良く存在しており、この Q' の副単位胞は析出の途中段階であることが窺えた。

Figure 4-8(a-g) に 6016 合金で観察された秩序構造を持つ β'' の原子分解能 STEM-EDS マップ及びその模式図を示す。観察された β'' は二つの単位胞から成り、さらに Figure 4-8(a-f) から分かるように Mg、Al、Si 及び少量の Cu から構成されていた。 β'' の組成は過去に Mg_5Si_6 ^{111,135} や $Al_2Mg_5Si_4$ ¹³⁶、 $Al_3Mg_4Si_4$ ¹²⁰ 等が提唱されていたが、本実験において Mg と Al が共存する原子カラムが存在することが確認され(Figure 4-

8(b,c,f,g))、いずれの組成とも合致しないことが示唆された。ここで、本実験の結果をもとに β'' の組成を考察する。 β'' は単斜晶系であり、Andersen らが提唱するモデルを参考にすると Figure 4-9(a) に示す様に原子カラムは $Mg_1 \sim Mg_3$ 及び $Si_1 \sim Si_3$ カラムに分類できる。Figure 4-9(b) に示す本研究で判明した原子配列を Figure 4-9(a) と照らし合わせると、 Si_3 の原子カラムの位置に Al が、 Mg_1 の原子カラムの位置に Mg と Al が存在することが分かった。ここで β'' の単位胞の b 軸は原子 1 個もしくは 2 個で構成されているため (Figure 4-9(c))、 Mg_1 カラム (Mg/Al カラム) に Mg と Al が規則的に配列したとすると、 b 軸において単位胞を組むことが出来ない。すなわち、Mg/Al カラムにおいて Mg と Al はランダム配向しており、その組成は Figure 4-9(b) に示す様な $Al_{2+x}Mg_{5-x}Si_4$ であることが判明した。

Figure 4-8(e) では少量の Cu 原子が β'' に存在している様子が窺えた。Cu 原子の置換サイトを注意深く観察したところ、Cu 原子は β'' の Al カラムのみに存在しており、 β'' において Cu は Al サイトにおいて置換することが判明した。

以上の結果より、時効初期段階の析出過程は以下の様に予想される。

- (1) 時効初期において秩序構造を有する β'' の Al サイトに Cu 原子が置換し、Cu sub-unit cluster の形成サイトとなる (Figure 4-10(a))。
- (2) (1) における β'' 内の Cu 原子と、同様に時効初期において形成された無秩序構造の析出物内に形成された Cu 原子を含まない三回対称構造が、Cu sub-unit cluster を形成する (Figure 4-10(b,c))。
- (3) 形成された Cu sub-unit cluster が QP や QC を介して Q' へと相変態する (Figure 4-10(d))。

また、6016 合金の強度上昇メカニズムに関して、両合金において析出物のサイズ及び数密度に変化はなく、6016 合金にのみ Figure 4-7 に示す様な複数の結晶構造を伴う析出物が確認されたことから、析出物の構造が転位のピン止めに強く寄与していることが示唆された。これは Al-Mg-Si 系合金のピーク時効までの範囲において転位のピン止めメカニズムは cutting-モデルに従うため¹³⁹、6016 合金において転位が無秩序構造を持つ析出物をせん断した際に、析出物内部で別の構造体にさらにピン止めされ、析出物のピン止め力が 4M10S 合金の場合と比較して高くなったためであると考えられる。

4-3-2. その場加熱観察による析出物の成長過程の解析

Figure 4-11 に 6016 合金のその場加熱観察の結果を示す。本実験では析出過程の長期的な変化を観察するために、1.8 ks 時効材を加熱開始より 108 ks 間保持し、一時間毎の組織の変化を撮影した。Figure 4-11 において、母相全体に分散した針状析出物は時間の経過とともに減少していく様子が見受けられた。Figure 4-12 は各時間における析出物の数密度である。本合金の析出物の BF-TEM 像は回折コントラストによる結像であるため、加熱による膨張や変形により各時間においてコントラストの変化が生じ、測定結果に多少の誤差が発生したが、おおよそ線型的に減少する傾向にあることが分かった。この針状析出物の減少に対して、その場加熱観察における 28.8 ks より、モアレ縞を伴う粗大な析出物が成長していく様子が観察された (Figure 4-11)。SAEDP による格子面間隔の測定を行ったところ、この粗大析出物は Si であることが判明した (Figure 4-13)。Si の成長は 172.8 ks 時効材の静的観察の結果からも見受けられたことから (Figure 4-14)、本実験における Si の析出はその場加熱観察で問題となる薄膜効果から生じた特異的な現象ではなく、6016 合金で一般的に生じる現象であることも確認された。Figure 4-11 より、Si は針状析出物とは無関係に母相から直接的に析出する様子が観察されたため、本合金において Si は均一核生成を示すことが判明した。また、Figure 4-14 において、Si は粗大な棒状として成長しているため、Figure 4-13 で観察された塊状の Si は観察方位に平行に成長したものであると考えられる。

ここで 6016 合金における Si の析出現象について考察する。一般的に Al-Mg-Si-Cu 系合金において析出物の安定相は Q であり、後期時効材においても Si の析出は報告されていない。Al-Mg-Si 系合金において Mg と Si が化学量論組成比で 2:1 の割合で添加された場合、Al-Mg-Si 系合金は安定相である β (Mg_2Si) との Al-Mg₂Si 擬二元系合金と見なすことが出来、この割合に対して Si が過剰に添加された場合にのみ時効後期において Si の析出が認められる¹⁰²。ここで、Al-Mg-Si-Cu 系合金における安定相である Q ($Al_3Cu_2Mg_9Si_7$) との Al-Al₃Cu₂Mg₉Si₇ 擬二元系合金を仮定した場合、また Al-Mg-Si 系合金における Al-Mg₂Si 擬二元系合金を仮定した場合のいずれにおいても、6016 合金の Si 添加量は過剰であることが分かる。よって、6016 合金では、微細析出物の成長過程で余剰となった Si が時効後期において析出したものと考えられる。また、本実験におけるその場加熱観察において Si は 28.8 ks 以降に析出したため、6016 合金において Si は長い潜伏期を経て析出することが判明した。

4-4. 小括

本章では、Cu の添加された Al-Mg-Si 系合金において静的観察及びその場加熱観察を行い、母相内部で分散する析出物の詳細な微構造解析並びに時効初期から時効後期における析出過程の解析を行った。以下に本実験で得られた知見を記述する。

- ・6016 合金において、析出物は無秩序構造を有するタイプと秩序構造を有するタイプの2つのタイプに分類できることが判明した。無秩序構造を有する析出物の多くは内部に β'' の副単位胞とともに Cu 由来の結晶構造を有しており、 β'' が Cu 由来の準安定相の析出サイトとなることが示唆された。

- ・秩序構造を有する β'' の原子分解能 STEM-EDS 分析により、亜時効材における β'' の組成は $\text{Al}_{2+x}\text{Mg}_{5-x}\text{Si}_4$ であることが判明した。また、 β'' の Al サイトにのみ Cu の偏在が認められたため、秩序構造を有する β'' において Cu は Al サイトにおいて一部置換し、置換した Cu 原子より Cu sub-unit cluster が発現することが示唆された。

- ・4M10S 合金と 6016 合金において時効初期における析出物のサイズや分散状態に大きな差異はなく、析出物の構造のみに違いがあることが判明した。Al-Mg-Si 系合金のピーク時効までの範囲において転位のピン止めメカニズムは cutting-モデルに従うため、6016 合金において転位が無秩序構造を持つ析出物をせん断した際に、析出物内部で別の構造体にさらにピン止めされ、析出物のピン止め力が 4M10S 合金の場合と比較して高くなったことから両合金において硬さに違いが生じたと考えられる。

- ・その場加熱観察の結果より、6016 合金の時効後期において Si が析出することが判明した。また、Si は長い潜伏期を有し、さらに均一核生成により析出することが判明した。一般的に Al-Mg-Si-Cu 合金において Si の析出は報告されていないが、6016 合金においては Si が過剰に添加されていたため、時効後期において Si の析出が認められたものだと考えられる。

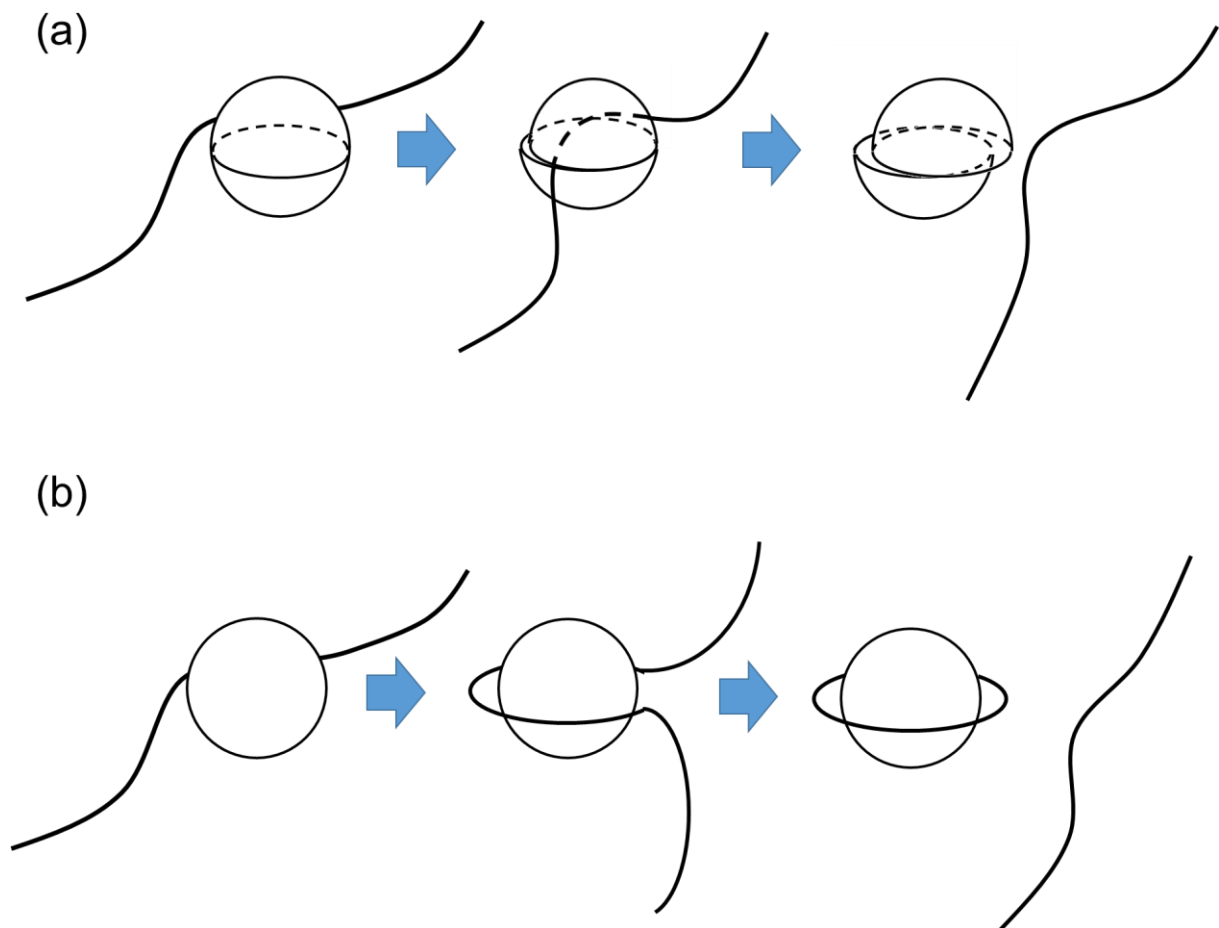


Figure 4-1. (a) 析出物と転位の相互作用における cutting-モデルの模式図. (b) 析出物と転位の相互作用における Orowan-モデルの模式図.

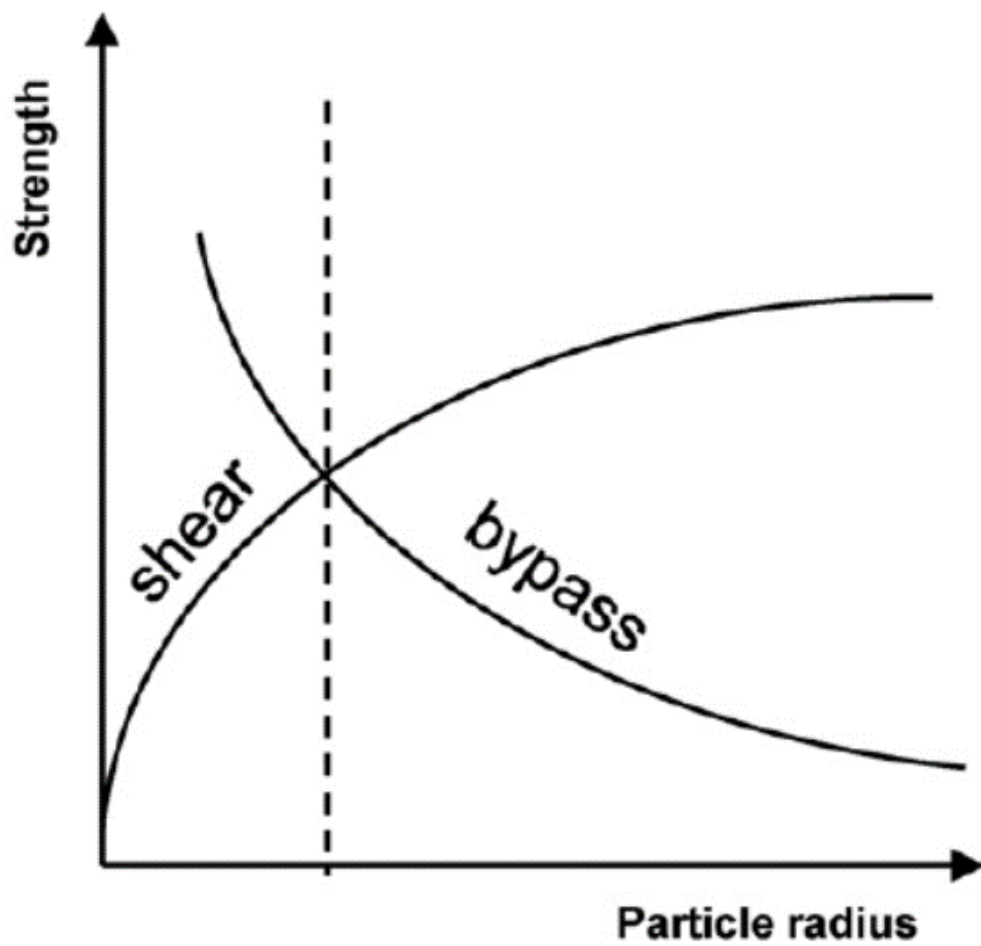


Figure 4-2. Cutting-モデル及びOrowan-モデルにおける析出物のサイズと強度の関係¹⁰⁴.

Table 4-1. 現在報告されている Al-Mg-Si-(Cu)系合金の G.P. zone 及び時効析出物.

Precipitates	Morphology	Composition	Lattice structure (nm)	Ref.
G.P. zone		$Mg_{2+x}Al_{7-x-y}Mg_{2+y}$ ($1 < x + y < 3$)	Monoclinic $a = 1.48, b = 0.405, c = 0.674,$ $\beta = 105.3^\circ$	140
β''	Needle	Mg_5Si_6 $Al_2Mg_5Si_4$ $Al_3Mg_4Si_4$	Monoclinic $a = 1.516, b = 0.405,$ $c = 0.674, \beta = 105.3^\circ$	111,120,135
U1	Needle	$MgAl_2Si_2$	Trigonal $a = b = 0.405, c = 0.674,$ $\gamma = 120^\circ$	141
U2	Needle	$MgAlSi$	Orthohombic $a = 0.675, b = 0.405,$ $c = 0.794$	122
B'	Lath	$Mg_9Al_3Si_7$	Hexagonal $a = 1.04, c = 0.405, \gamma = 120^\circ$	112,123
β'	Needle	$Mg_{1.8}Si$	Hexagonal $a = 0.715, c = 0.405, \gamma = 120^\circ$	121
QP	Needle	Unknown	Hexagonal $a = 0.393, c = 0.405$	134
QC	Needle	Unknown	Hexagonal $a = 0.670, c = 0.405$	134
C	Plate	Unknown	Monoclinic $a = 1.032, b = 0.81, c = 0.405,$ $\gamma = 101^\circ$	133
L	Needle	Unknown	Unknown	131
Q'	Needle	$Al_3Cu_2Mg_9Si_7$ $Al_6Mg_6Si_7Cu_2$	Hexagonal $a = 1.032, c = 0.405, \gamma = 120^\circ$	113,131,137,142
β	Plate	Mg_2Si	Cubic $a = 0.635$	143
Q	Needle	$Al_3Cu_2Mg_9Si_7$	Hexagonal $a = 1.039, c = 0.402, \gamma = 120^\circ$	142

Table 4-2. 本実験で用いた合金の組成 (mass%)

	Mg	Si	Cu	Fe	Al
4M10S	0.431	1.049	0.001	0.122	Bal.
6016	0.432	1.007	0.172	0.164	Bal.

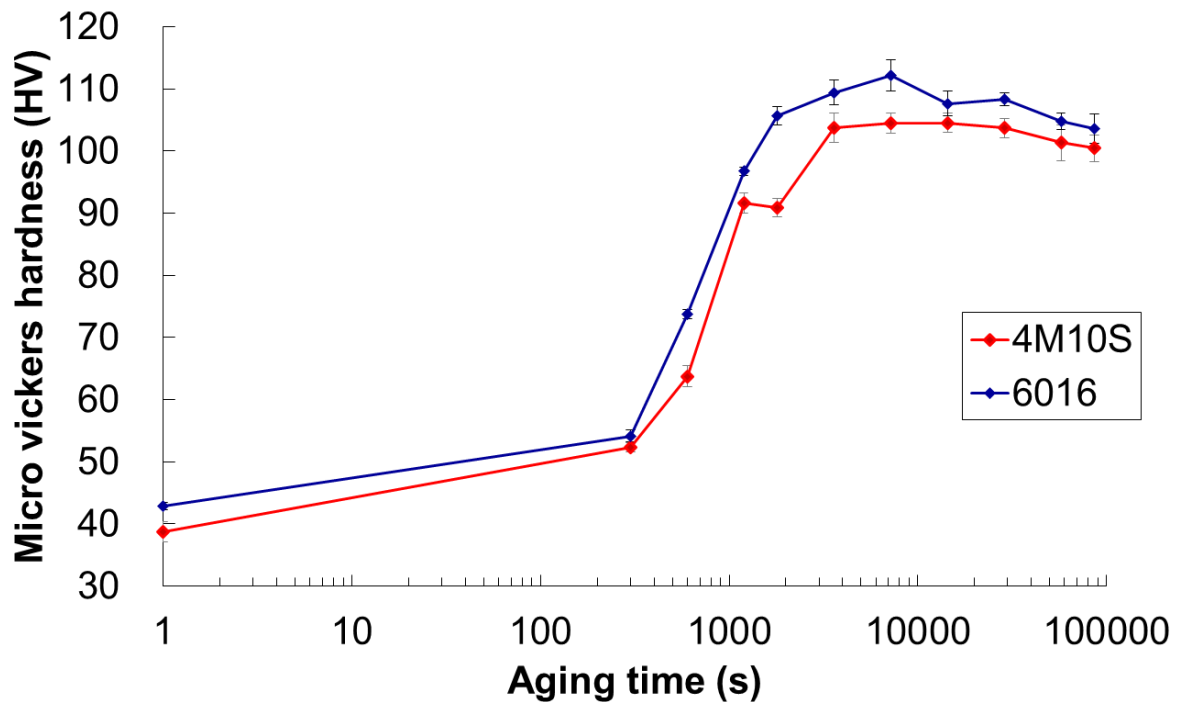


Figure 4-3. 4M10S 合金及び 6016 合金における時効時間と強度の関係。

Table 4-3. 1.8 ks 時効した 4M10S 合金及び 6016 合金中に分散した析出物の数密度、析出物の径、及び析出物の長さ

	4M10S	6016
Number of the density (m^{-2})	3.95×10^{15}	3.85×10^{15}
Length of the precipitates (nm)	9.79	9.17
Diameter of the precipitates (nm)	2.89	2.83

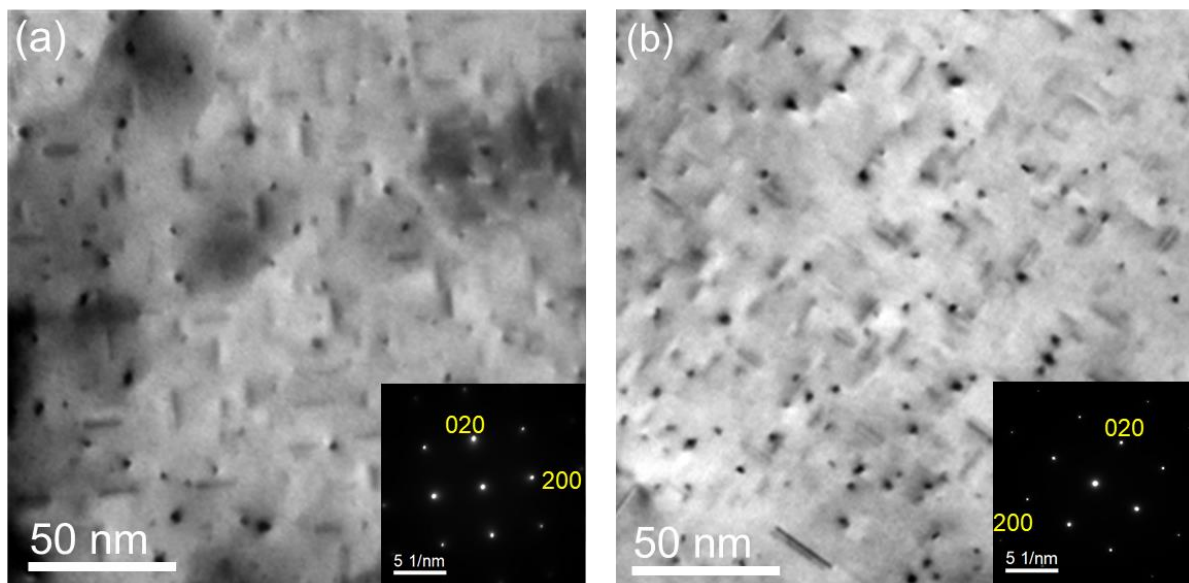


Figure 4-4. (a) 1.8 ks 時効した 4M10S 合金に分散した析出物の BF-TEM 像及び SAEDP. (b) 1.8 ks 時効した 6016 合金に分散した析出物の BF-TEM 像及び SAEDP.

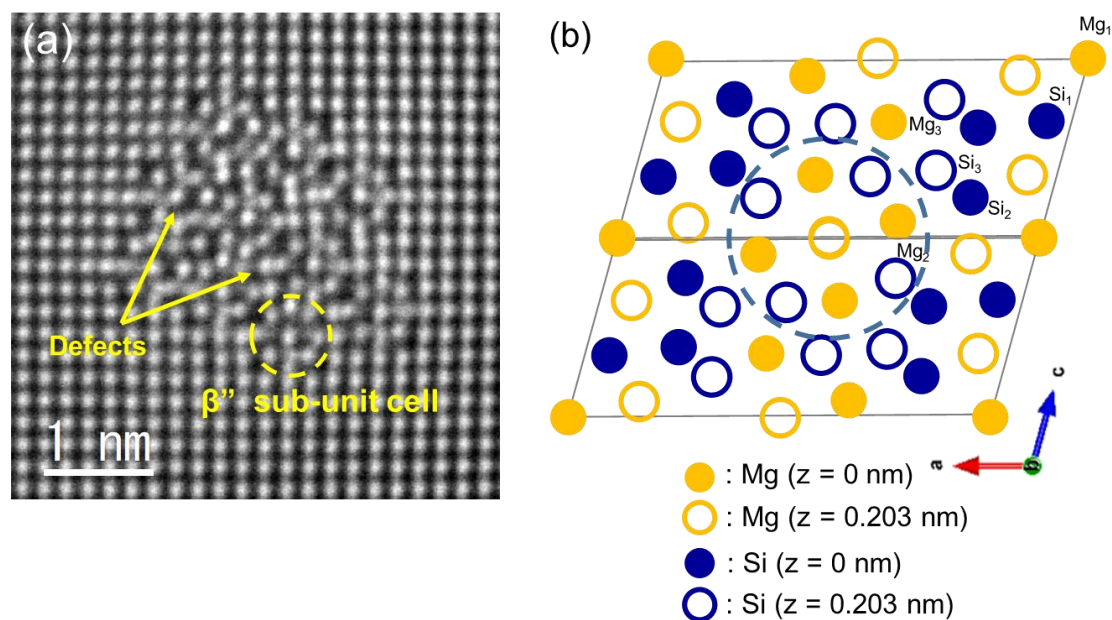


Figure 4-5. (a) 1.8 ks 時効した 4M10S 合金で観察された β'' の MAADF-STEM 像. (b) 報告されている β'' の結晶構造¹¹¹.

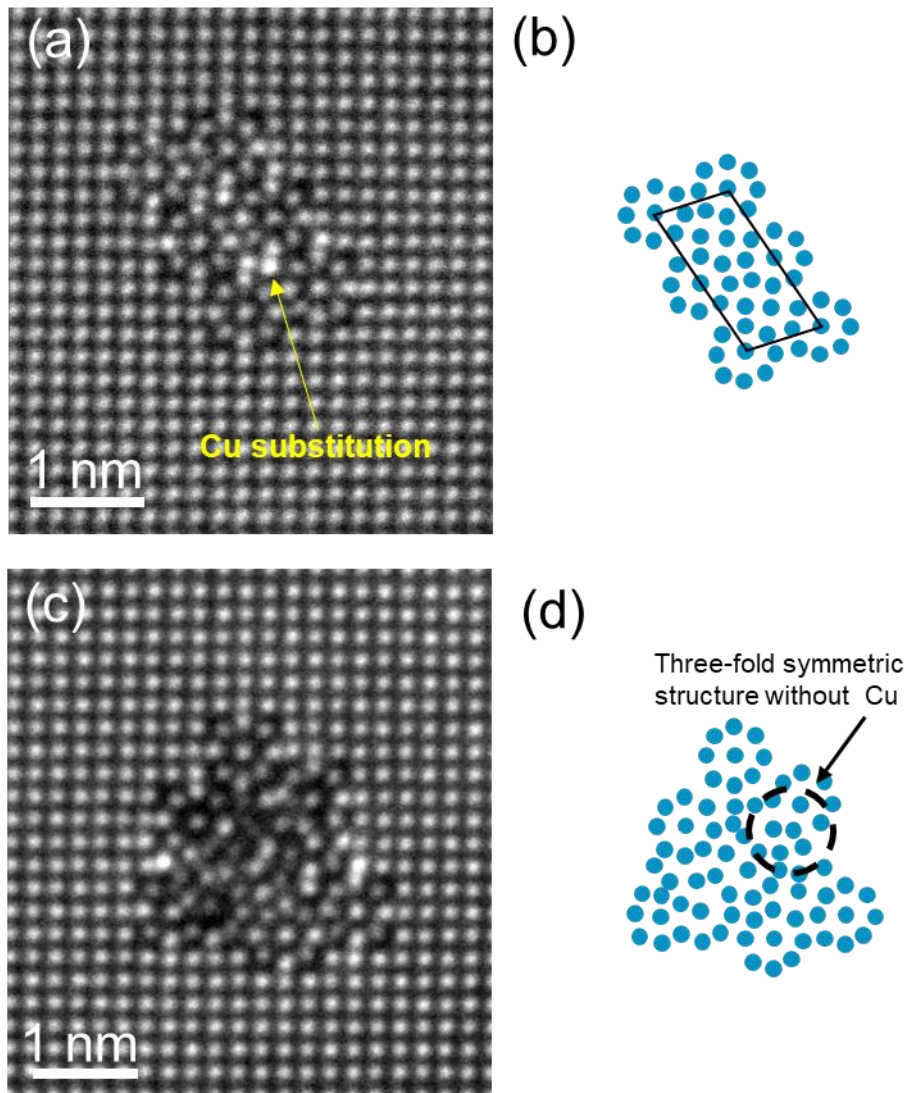


Figure 4-6. (a) 1.8 ks 時効した 6016 合金で観察された秩序構造を持つ β'' の HAADF-STEM 像. (b) Fig. 4-6(a) の模式図. (c) 1.8 ks 時効した 6016 合金で観察された無秩序構造を持つ β'' の HAADF-STEM 像. (d) Fig. 4-6(c) の模式図.

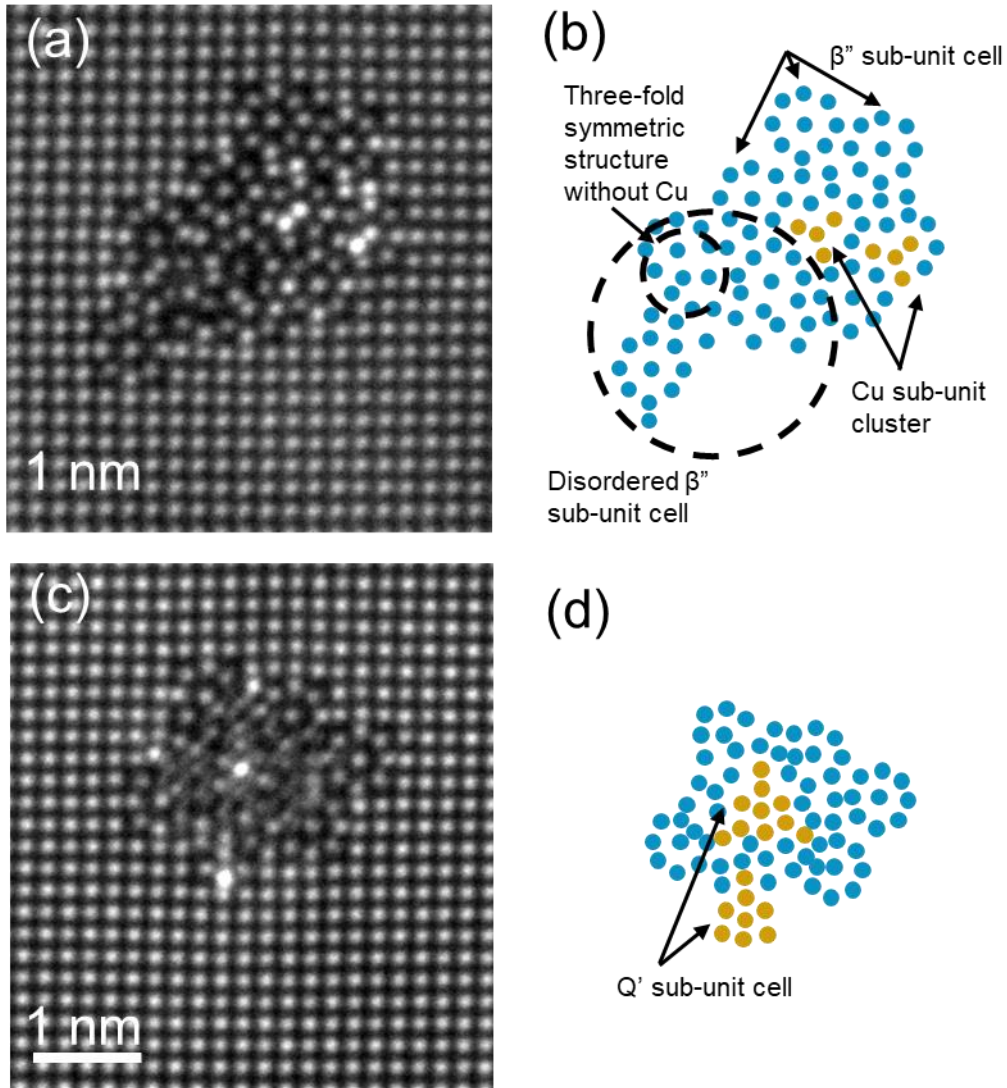


Figure 4-7. (a) 1.8 ks 時効した 6016 合金で観察された Cu sub-unit cluster を含む析出物の HAADF-STEM 像. (b) Fig. 4-7(a)の模式図. (c) 1.8 ks 時効した 6016 合金で観察された Q'の副単位胞を含む析出物. (d) Fig. 4-7(c)の模式図.

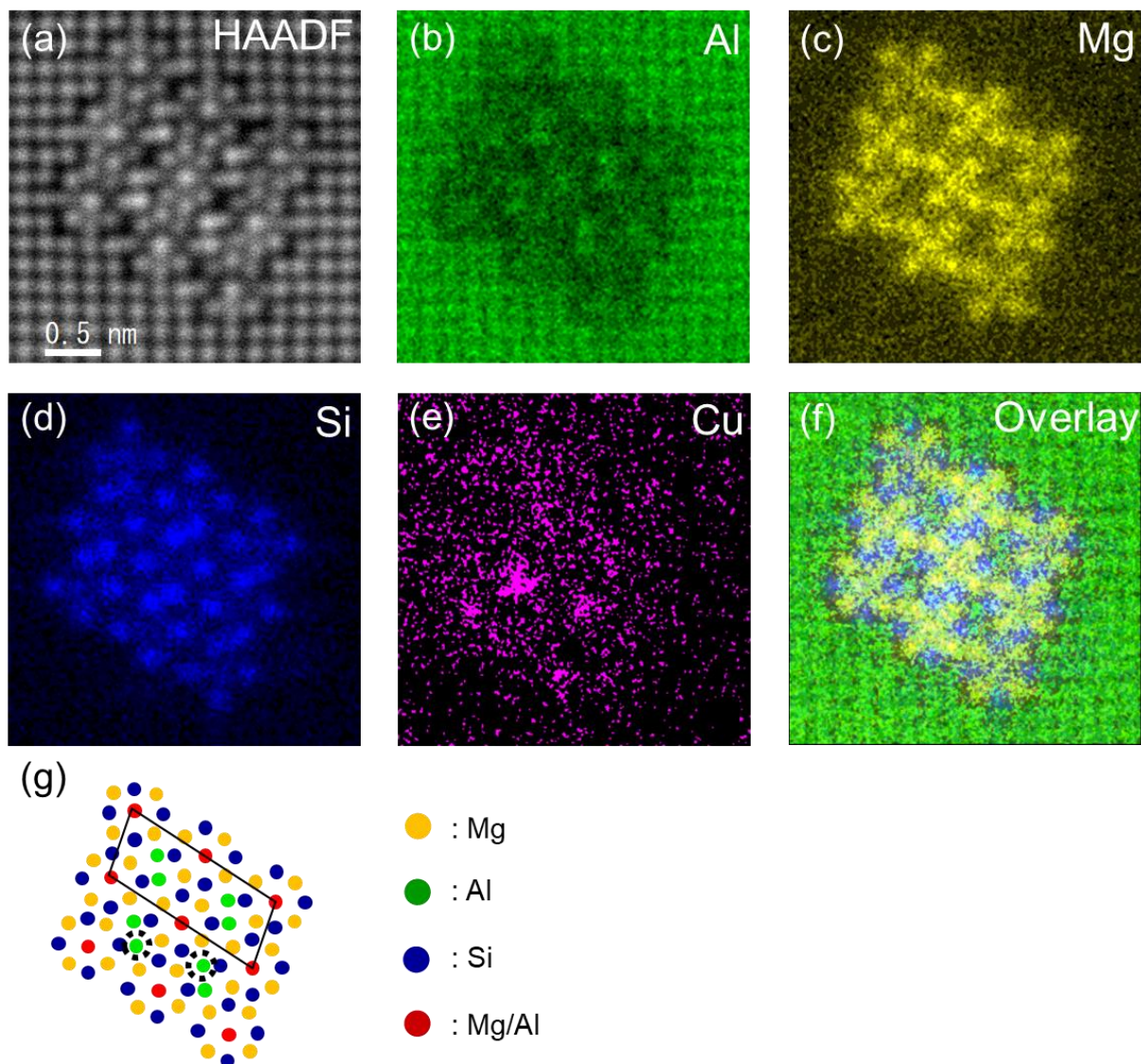


Figure 4-8. (a) 1.8 ks 時効した 6016 合金で観察された秩序構造を持つ β'' の HAADF-STEM 像. (b-e) Al、Mg、Si、Cu の STEM-EDS マップ. (f) Fig. 4-8(b-d) の重ね合わせ. (g) 本実験で観察された β'' の模式図. 平行四辺形は単位胞を示し、破線丸は Cu の固溶サイトを示す.

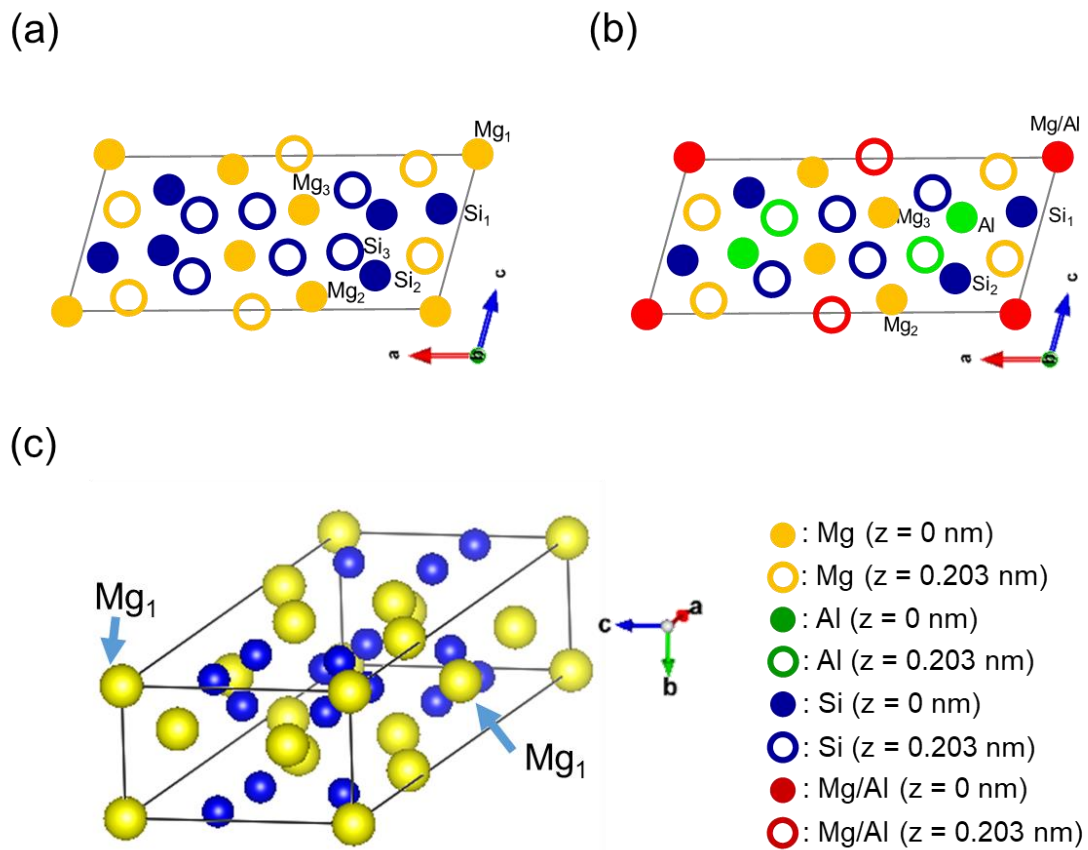


Figure 4-9. (a) Andersen らにより提唱されている β'' の単位胞の模式図¹¹¹. (b) 本研究で提案された β'' の単位胞の模式図. (c) β'' の単位胞の三次元的な模式図.

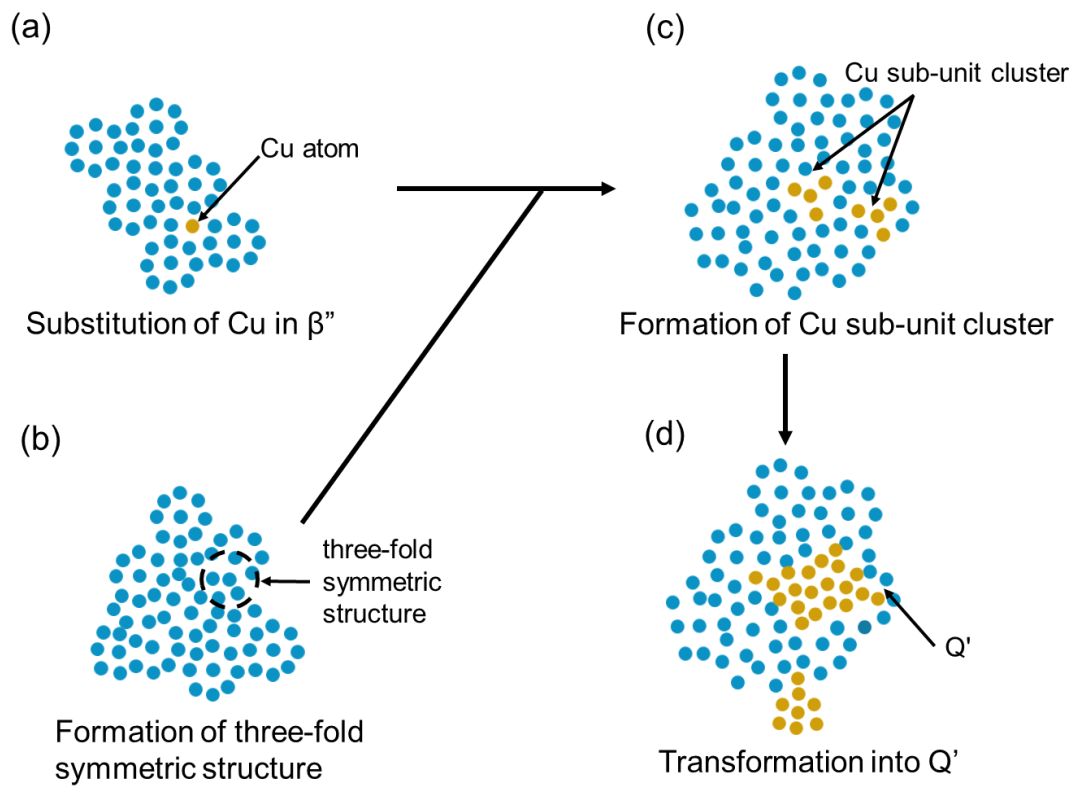


Figure 4-10. 6016 合金の時効初期における析出過程の模式図. (a) 秩序構造を持つ β'' の Al サイトに Cu が固溶する. (b) 無秩序構造を持つ β'' に Cu を含まない三回対称構造が形成される. (c) Cu sub-unit cluster の形成. (d) Q' の形成.

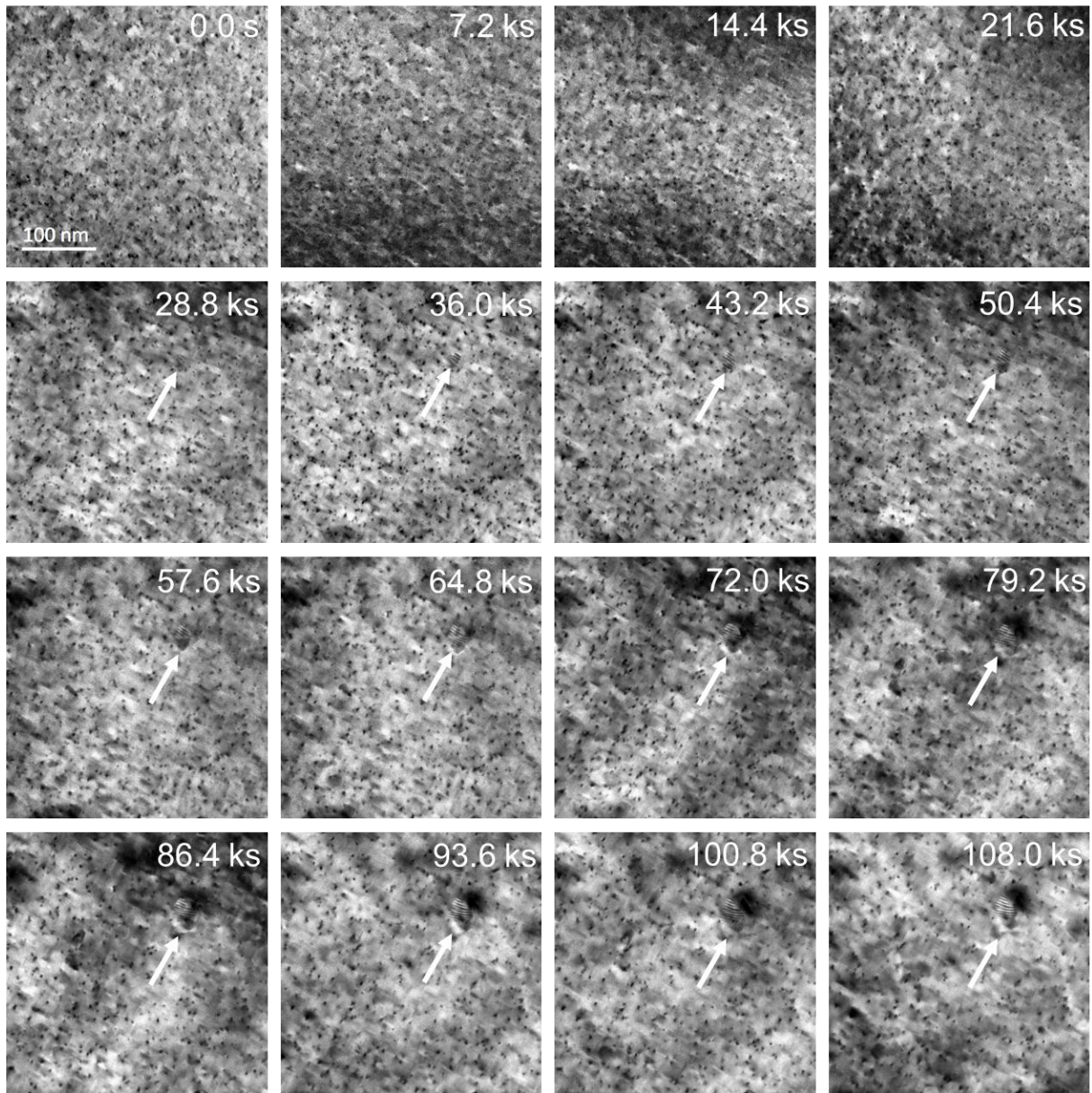


Figure 4-11. 1.8 ks 時効した 6016 合金を TEM 内で 453 K 保持した際の各時間における BF-TEM 像.

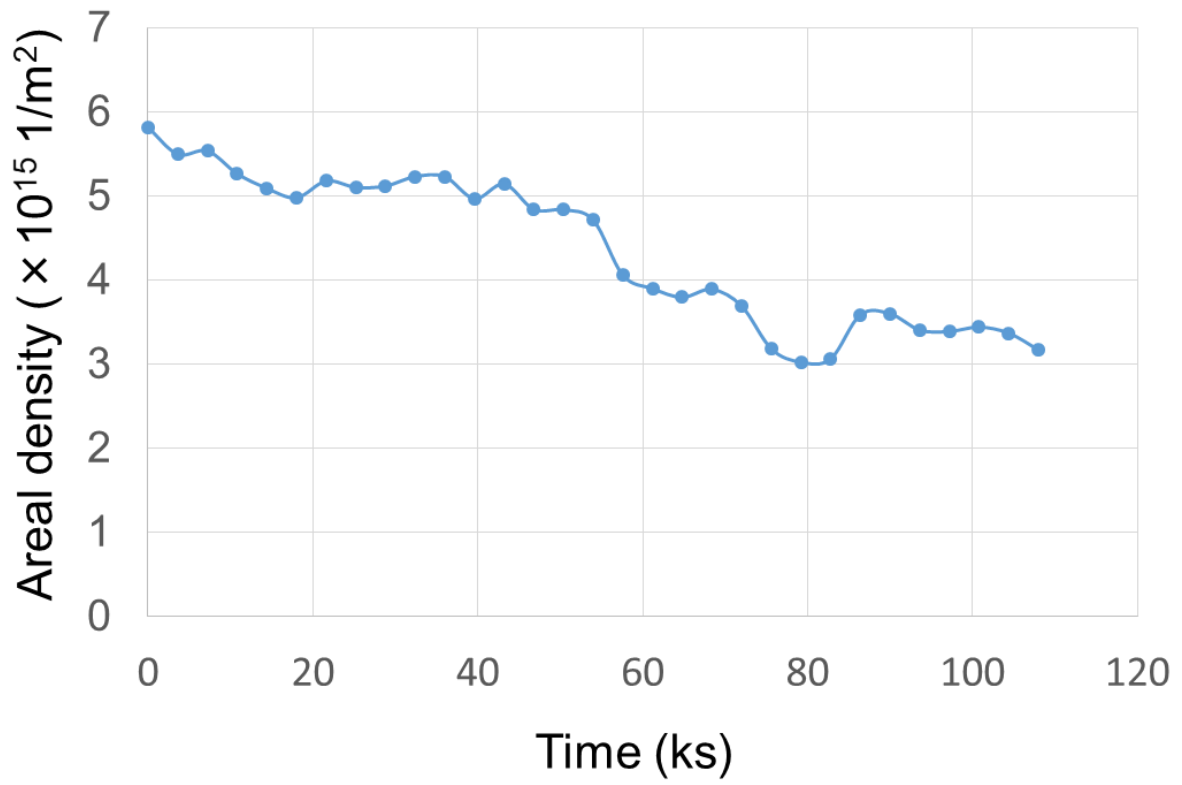


Figure 4-12. その場加熱観察において成長した析出物の各時間における数密度.

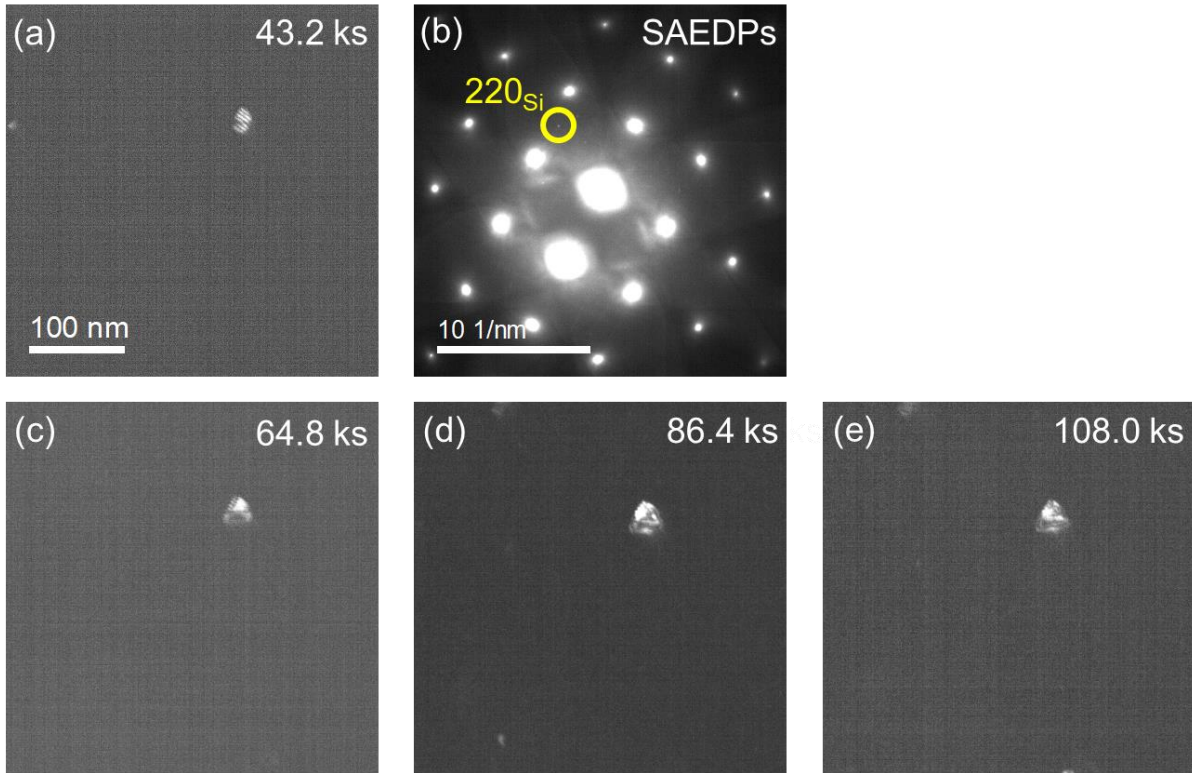


Figure 4-13. (a) その場加熱観察で析出した Si の 43.2 ks における DF-TEM 像. 像は $g = 220_{\text{Si}}$ を用いて取得された. (b) Fig. 4-13(a) の SAEDP. (c-d) Si の 64.8 ks、86.4 ks、108.0 ks における DF-TEM 像.

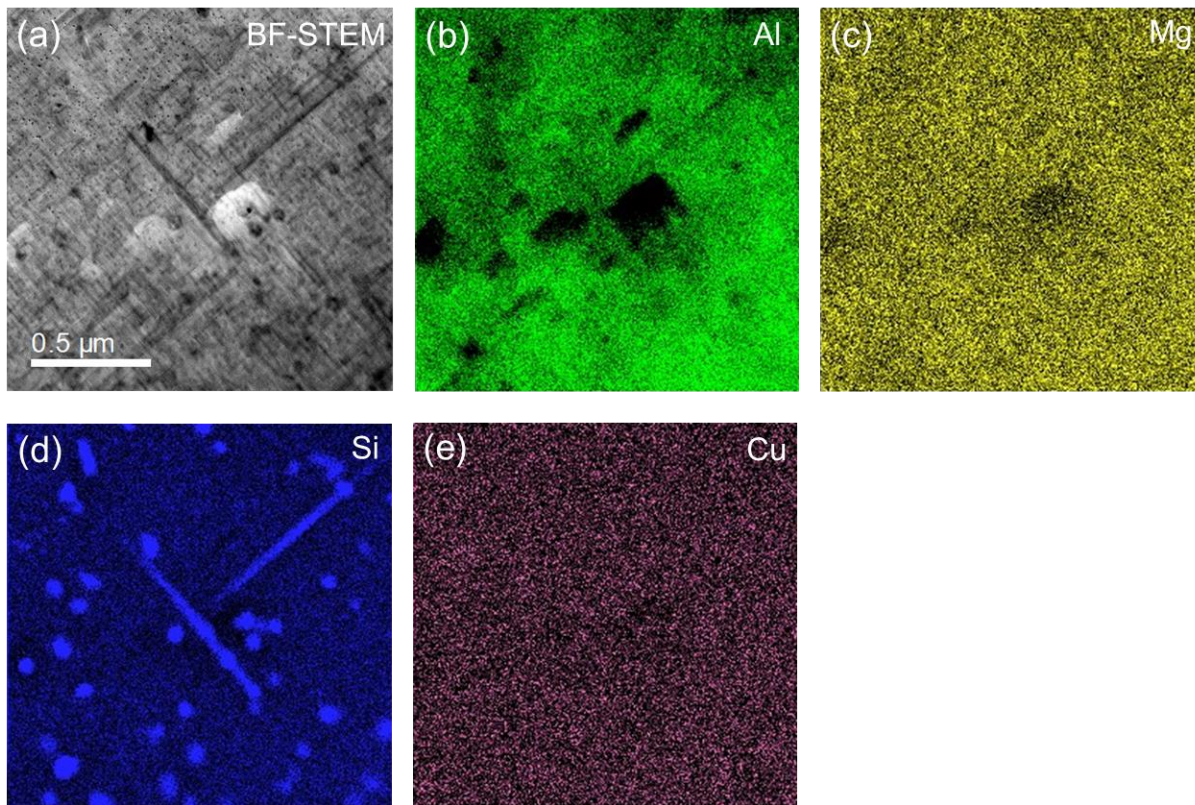


Figure 4-14. (a) 172.8 ks 時効した 6016 合金中に析出した Si の BF-STEM 像. (b-e) Al、Mg、Si、Cu の STEM-EDS マップ.

第5章 低炭素鋼の低温時効における炭素クラスター 発現と転位との相互作用の解析

5-1. 緒言

鉄 (Fe) は地球で磁鉄鉱や赤鉄鉱、褐鉄鉱、黄鉄鉱などの状態で豊富に存在し、地殻を構成する元素の内 Al に次いで 4 番目に多く存在している元素である。製錬された Fe は、C やその他の合金元素の含有割合により特性を大きく変えることが古くから知られており、現代社会において合金化した様々な鉄鋼が構造用金属材料として大量に生産、消費されている。合金元素の中でも特に C は、含有量の割合により Fe の組織や機械的特性を大幅に変えるため、基本的かつ最重要な合金元素である。一般的に C の含有量が 2.0 mass% 以下のものを鋼、それ以上のものを銑鉄と分類し、鋼の中でも C が 0.3 mass% 以下のものを低炭素鋼、0.3~0.45 mass% のものを中炭素鋼、0.45~2.0 mass% のものを高炭素鋼と呼ぶ。

Figure 5-1 に Fe-C の準安定状態図を示す¹⁴⁴。Fe は 1538 ~ 1394 °C (1811 ~ 1667 K) の温度域で bcc 構造の δ -Fe (δ フェライト) となり、1394 ~ 912 °C (1667 ~ 1185 K) の温度域で fcc 構造の γ -Fe (オーステナイト)、912 °C (1185 K) 以下で再度 bcc 構造の α -Fe (フェライト) となる。またオーステナイト域から炭素鋼を急冷した場合、相変態において Fe の拡散を伴わないマルテンサイト変態が生じ、転位や双晶を多く含む硬いマルテンサイト組織を得ることが出来る。

フェライトは 727 °C (1000 K) で C を 0.02 mass% ほどしか固溶しないため、マルテンサイト組織を焼き戻した際、もしくは炭素鋼をオーステナイト域から徐冷しフェライト鋼を得た場合、ほぼすべての C は Fe と化合した炭化物の状態で析出する¹⁴⁵⁻¹⁴⁹。析出する炭化物は Figure 5-1 に示すセメンタイト (θ 炭化物)¹⁴⁷ の他に、 ε 炭化物¹⁵⁰ や η 炭化物¹⁵¹、 χ 炭化物¹⁵¹ などが報告されており、これらの炭化物の析出状態が炭素鋼の強度に大きく影響を及ぼす。例えば、C が過飽和に固溶したマルテンサイト組織に対し、373 ~ 473 K で焼き戻しをした場合 η 炭化物や ε 炭化物の析出が¹⁵²⁻¹⁵⁵、603 K 以上の焼き戻しで χ 炭化物の析出もしくは相変態が^{155,156}、723 K 以上の焼き戻しで θ 炭化物の析出もしくは相変態がそれぞれ認められている¹⁵⁵。一般的に焼き戻しを行ったマルテンサイト鋼は炭化物の析出による固溶強化量の減少、転位の回復による転位強化量の減少などにより軟化することが知られている¹⁵⁷。ところが、マルテンサイト鋼を

323 K 程度の低温で焼戻した場合、特異的な時効硬化挙動を示すことが報告されており¹⁵⁸、マルテンサイト組織内で高温における焼戻しとは異なる物理現象が生じている可能性が示唆されている。

低温熱処理における特異的な時効硬化現象は、フェライト鋼においても生じることが報告されている。Abe らは 973 K で 1.2 ks の溶体化処理を施し急冷したフェライト鋼を種々の温度に保持することにより、それぞれの温度における硬さと時効時間の関係を調べ、348 K 以下の温度でフェライト鋼が時効硬化挙動を示すことを報告した (Figure 5-2)¹⁵⁹。Abe はこの時効硬化挙動が、低温時効において生成される微細な "low-temperature carbide" の分散に起因することを提唱し、既存の炭化物とは異なる炭化物の存在を示唆した¹⁶⁰。Low-temperature carbide は今日において炭素クラスター、または単にクラスターと呼称され、形態や構造、強度への寄与など様々な角度から研究がなされている^{159,160}。しかしながら、現在においても炭素クラスターの構造に関して詳細に解析した例はなく、主にアトムプローブトモグラフィ (atom probe tomography: APT) の解析による濃度測定に留まっている。また、炭素クラスターが転位とどのように相互作用するのかは未だに不明である。

本研究では、低温時効を施した低炭素フェライト鋼に対して TEM を用いた微構造解析、その場加熱観察及びその場引張観察を行うことで、低温時効で発現した炭素クラスターの形態、構造、発現過程、及び転位との相互作用を詳細に調査した。

5-2. 実験方法

本研究で用いた合金の組成を Table 5-1 に示す。本研究では脱酸のため 0.34 mass% の Mn 及び 0.038 mass% の Al を添加し、C の含有量を 0.045 mass% に調整した Al-killed 鋼を実験に用いた。本合金は Abe らの報告で用いられたものを模したもので、時効硬化挙動もおおよそ Abe らの報告に即している¹⁵⁹。以後、本合金を 0.045C 合金と記述する。0.045C 合金は 973 K で 1.2 ks 溶体化処理した後に冷水で急冷し、その後直ぐに 323 K で時効を施した。静的観察に用いる TEM 試料は E.A. Fischione Instruments 社製のツインジェット電解研磨装置 Model 110 を用いて薄膜化した。電解液は HClO₄ 及び CH₃COOH を 1:9 の割合で混合させた溶液を用い、電流値 20~30 mA、電圧値 20~50 V の条件で電解研磨を行った。その場引張観察用の TEM 試料は、厚さ 1 mm の板材をワイヤカッターで Figure 5-3(a) に示す形状に切り出し、その後機械研磨で 100 μm まで薄くした。その後ノッチ部を電解研磨により 50 μm 程度まで薄くし、FEI (現

Thermo Fisher Scientific) 社製の集束イオンビーム (Focused ion Beam: FIB) Quanta 3D 200i DualBeam により加速電圧 30 kV で 200 nm に薄膜化し、その後 2 kV でダメージ層の除去を行った (Figure 5-3(b))。

静的観察は、オメガフィルタを搭載した JEOL 社製 JEM-3200FSK を加速電圧 300 kV で用いた。その場加熱観察には 1.2 ks 時効材を用い、Gatan 社製 Model 652 にて 323 K に保持し 600 s 毎に撮影を行った。観察時以外は電子線照射による試料損傷を防ぐため、ビームバルブを閉じて実験を行った。その場引張観察には 1382 ks 時効材を用い、オメガフィルタを搭載した超高压電子顕微鏡 (JEOL 社製 JEM-1300NEF) にて加速電圧 1250 kV で実験を行った。試料は Gatan 社製 Model 672 により引張を行った。観察は電子の非弾性散乱による色収差を低減させるため、オメガフィルタにより分光された散乱電子の 0-40 eV の領域を結像に用いた。

5-3. 結果及び考察

5-3-1. 静的観察による炭素クラスターの微構造解析

Figure 5-4(a-f) はそれぞれ 21.6 ks (亜時効)、518.4 ks (ピーク時効)、1382 ks (過時効) 時効された試料の [001] 方向から観察された BF-TEM 像及びその SAEDP である。21.6 ks 時効材において、時効によって発現した炭素クラスターもしくは炭化物に由来すると考えられる微細な針状のコントラストが、母相の $\langle 001 \rangle$ 方向に伸びている様子が観察された (Figure 5-4(a))。SAEDP には針状コントラストに起因するストリークを伴う回折パターンは確認されなかったため (Figure 5-4(b))、針状コントラストは今までに報告された炭化物のいずれでもなく、低温時効により発現した炭素クラスターであると推察された。ここで Figure 5-4(b) において、透過波のスポットと母相のそれぞれ 020 、 200 、 $0\bar{2}0$ 、 $2\bar{0}0$ の回折スポットの $1/2$ の位置に見られる弱い回折スポットは試料表面に生成した酸化被膜である Fe_3O_4 の 220 、 $2\bar{2}0$ 、 $\bar{2}20$ 、 $2\bar{2}0$ に起因する回折スポットであると考えられる。518.4 ks 時効材では炭素クラスターがわずかに粗大化し、1382 ks 時効材においては粗大化とともに炭素クラスターの成長方向に対して内部のコントラストが消滅するいわゆる "coffee beans" コントラストが顕著に現れ、時効時間の経過とともに炭素クラスターが成長していく様子が窺えた (Figure 5-4(c,e))。一方、SAEDP には 518.4 ks、1382 ks いずれの場合においても 21.6 ks 時効材と同様に針状コントラストに起因する回折斑点は現れなかった (Figure 5-4(d,f))。Figure 5-4 に示す各時効材のいずれの SAEDP にも炭素クラスターに由来する回折パ

ターンは確認されず、また炭素クラスターは粗大化するのみであったため、各時効材において観察された炭素クラスターはすべて同一の構造を持つことが示唆された。

炭素クラスターの形態及び構造を詳細に解析するため、518.4 ks 時効材に対して高分解能 TEM 像を取得した。Figure 5-5 に結果を示す。Figure 5-4 において針状に観察された炭素クラスターは [100] 方向からわずかに湾曲したりボン形状を示していた (Figure 5-5(a))。取得した高分解能 TEM 像の母相の領域及び炭素クラスターの領域から高速フーリエ変換 (fast Fourier transform: FFT) パターンを取得したところ (Figure 5-5(b,c))、双方の FFT パターンにおいて母相及び酸化被膜に由来するスポット以外は確認されなかった。炭素クラスターの領域から取得された FFT パターンにおいて母相のスポットに注目すると、母相の各スポットがストリークを有していることが判明した。これは炭素クラスターの針状の形状に由来する散漫散乱によるものであり、炭素クラスターの回折スポットが母相の回折スポットと重なっていることを示唆していた。

以上の結果をもとに、炭素クラスターの構造を考察する。炭素クラスターは針状もしくは板状で母相の $\langle 001 \rangle$ 方向に成長していたことから、構造に長距離的な秩序性を有する、すなわち、① 結晶構造を有することが考えられる。また、炭素クラスターが coffee beans コントラストを有していたことから、② 母相と整合性が良いことが窺える。炭素クラスターの高分解能 TEM 像から取得した FFT パターンには、母相のスポットに炭素クラスターの形状に由来するストリークが確認されたことから、母相のスポットと炭素クラスターのスポットが重なっている、すなわち、③ 炭素クラスターの結晶構造が母相の結晶構造とほぼ等しいことが考えられる。また、323 K において Fe の自己拡散 D を式 (5-1) を用いて計算すると¹⁶³、 8.0×10^{-43} s/cm となる。

$$D = D_0 \exp\{-\Delta H_{para}(1 + \alpha s^2)/RT\} \quad (5-1)$$

ここで D_0 と ΔH_{para} は拡散因子でそれぞれ $D_0 = 4.819 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $\Delta H_{para} = 241352.8 \text{ J/mol}$ 、 α は拡散因子に依存する定数でここでは $\alpha = 0.1$ とした¹⁶³。また s は温度 T における飽和磁化と 0 K における飽和磁化の比で、室温付近において約 0.98 とした¹⁶⁴。 R は気体定数である。式 (5-1) より 323 K において Fe は炭化物の構造を形成するほどの大きな自己拡散が出来ないので、④ 炭素クラスターにおいて母相の bcc 構造は保たれていると考えられる。加えて Fe の bcc 構造において、⑤ C は格子の八面体空隙に侵入することが知られている。以上の①～⑤の仮説をまとめると、本実験で観察された炭素クラスターは母相の bcc 構造を保ったまま格子それぞれの八面体空隙に規則正しく並んだ C の集合体であると考えられる。

5-3-2. その場加熱観察による炭素クラスター発現の解析

Figure 5-6 に 1.2 ks 時効材のその場加熱観察の結果を示す。0 s において母相内に炭素クラスターに由来するコントラストは確認されず、1.2 ks の時効時間において炭素クラスターは発現しないことが分かった。この試料を TEM 内で 323 K に保持したところ、6.0 ks において炭素クラスターに由来するコントラストの発現が認められた。よって 0.045C 合金において、炭素クラスターは 323 K で $1.2 + 6.0 = 7.2$ ks 保持することにより発現することが判明した。その後、炭素クラスターが増加し、16.8 ks を超えた時点で増加が止まった (Figure 5-7)。ここで、Figure 5-7 において 10.8 ks 及び 14.4 ks で炭素クラスターが急激に増加する様子が見られるが、静的観察において炭素クラスターの形態及び構造が長期に渡り変化しないことから、これらの現象は測定におけるエラーだと考えられる。

加熱前 (0 s) 及び加熱終了時 (21.6 ks) の同視野の BF-TEM 像及び SAEDP を比較したところ、炭素クラスターの増加の他に (Figure 5-8(a,b))、21.6 ks 保持した試料の SAEDP において透過波のスポットと母相のそれぞれ 020、200、 $0\bar{2}0$ 、 $\bar{2}00$ の回折スポットの 1/2 の位置に新しく回折スポットが現れていることが判明した (Figure 5-8(c,d))。この回折スポットは、5-3-1 節で表面の酸化被膜である Fe_3O_4 に起因するものであると記述したが、同時に θ 炭化物の 111 反射とも合致する回折スポットでもある。この回折スポットから DF-TEM 像を取得したところ、粒子状の明るいコントラストが疎らに存在していたため (Figure 5-8(e))、本実験においてこの回折スポットは θ 炭化物によるものであることが判明した。 θ 炭化物は 573 K 以上で析出するため、Figure 5-8(e) で観察された θ 炭化物は溶体化処理時に固溶しきれなかった ”溶解残り θ 炭化物” であると考えられる。加熱前に観察されなかった θ 炭化物の回折スポットが加熱終了時に観察された原因として θ 炭化物の成長が考えられるが、5-3-1 節で述べたように 323 K において Fe は長距離的な自己拡散をしない。よって θ 炭化物内部に存在した原子空孔に C が侵入し、結果として回折強度が上がったため加熱終了時に θ 炭化物の回折スポットが観察されたと推察される。また、本実験で観察された θ 炭化物の周囲には、 θ 炭化物のない領域と同様に炭素クラスターが発現していたことから、 θ 炭化物の存在は炭素クラスターの発現に関与しないことが明らかとなった。

5-3-3. その場引張観察による炭素クラスターと転位との相互作用の解析

Figure 5-9 にその場引張観察で用いた試料の低倍の TEM 像及び観察視野の SAEDP を示す。試料は Figure 5-9(a) に示す方向に引っ張られ、また観察方向は母相の [001]

方向に近い方位であったため (Figure 5-9(b))、引張方向はおおよそ母相の [750] 方向であることが分かった。Figure 5-10(a,b) は本実験で観察された転位の運動の様子のスナップショットである。ここで本実験では、試料の引張直後に残留応力により運動した転位を動画に捉えた。Figure 5-10(a) において転位は画像の左上から右下へと運動していたことから、試料を [001] 方向から観察したことを鑑みると、本実験で観察された転位は Figure 5-10(b) に示すように母相の (110) 面に存在し $[\bar{1}1\bar{1}]$ 方向に滑ったと推察される。母相に微細に分散した炭素クラスターにピン止めされた転位は、炭素クラスターに対し大きな張り出し角を持たず、通過していく様子が観察された。よって 0.045C 合金において炭素クラスターは転位に対して弱いピン止め力を持ち、転位との相互作用のモデルは cutting-モデルであることが示唆された。また、0.045C 合金において、転位は大きな張り出し角を持たないことから、臨界せん断応力は式 (5-2) に示す Gerold のモデル¹⁶⁵が適用できると考えられる。

$$\tau_m \approx G|\varepsilon|^{3/2} \sqrt{\frac{fr}{b}} \quad (5-2)$$

ここで、 G は剛性率、 ε は母相と炭素クラスターの格子ミスフィットパラメータ、 f 及び r は炭素クラスターの体積率と半径、 b はバーガースベクトルである。本研究では母相と炭素クラスターの格子ミスフィットを測定することは出来なかったが、今後、収束電子線回折や geometric phase analysis (GPA) 解析により歪み測定を行うことで臨界せん断応力の推定が可能となり、低炭素鋼における強化メカニズムの詳細な知見が得られると予想される。

5-4. 小括

本章では、低炭素フェライト鋼において静的観察及びその場加熱観察、その場引張観察を行い、低温時効で発現する炭素クラスターの形態及び構造、並びに発現過程、転位との相互作用の解析を行った。以下に本実験で得られた知見を記述する。

- ・ 0.045C 合金において、323 K の時効で発現した炭素クラスターは針状もしくは板状であることが推察され、母相の $\langle 001 \rangle$ 方向に成長していた。高分解能 TEM 観察の結果、炭素クラスターはわずかに湾曲していることが判明した。炭素クラスターは母相の bcc 構造を保ったまま格子の八面体空隙に規則正しく並んだ C の集合体であるこ

とが推察された。

・その場加熱観察の結果、炭素クラスターは時効より 7.2 ks の時点で発現することが示唆された。発現した炭素クラスターは時間の経過とともに増加し、16.8 ks の時点で飽和することが判明した。本実験では、溶体化処理で固溶しきれなかった溶け残り θ 炭化物も存在したが、 θ 炭化物の周囲には、 θ 炭化物のない領域と同様に炭素クラスターが発現していたことから、 θ 炭化物の存在は炭素クラスターの発現に関与しないことが明らかとなった。

・その場引張観察の結果、母相の (110) 面上を $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向に滑っていると推察される転位の運動の様子を観察することが出来た。転位は無数のクラスターに対し大きな張り出し角を持たずピン止めされていたため、転位のピン止め機構は cutting-モデルに従うことが示唆された。また、炭素クラスターの臨界せん断応力は Gerold のモデルで計算が可能であると推察された。

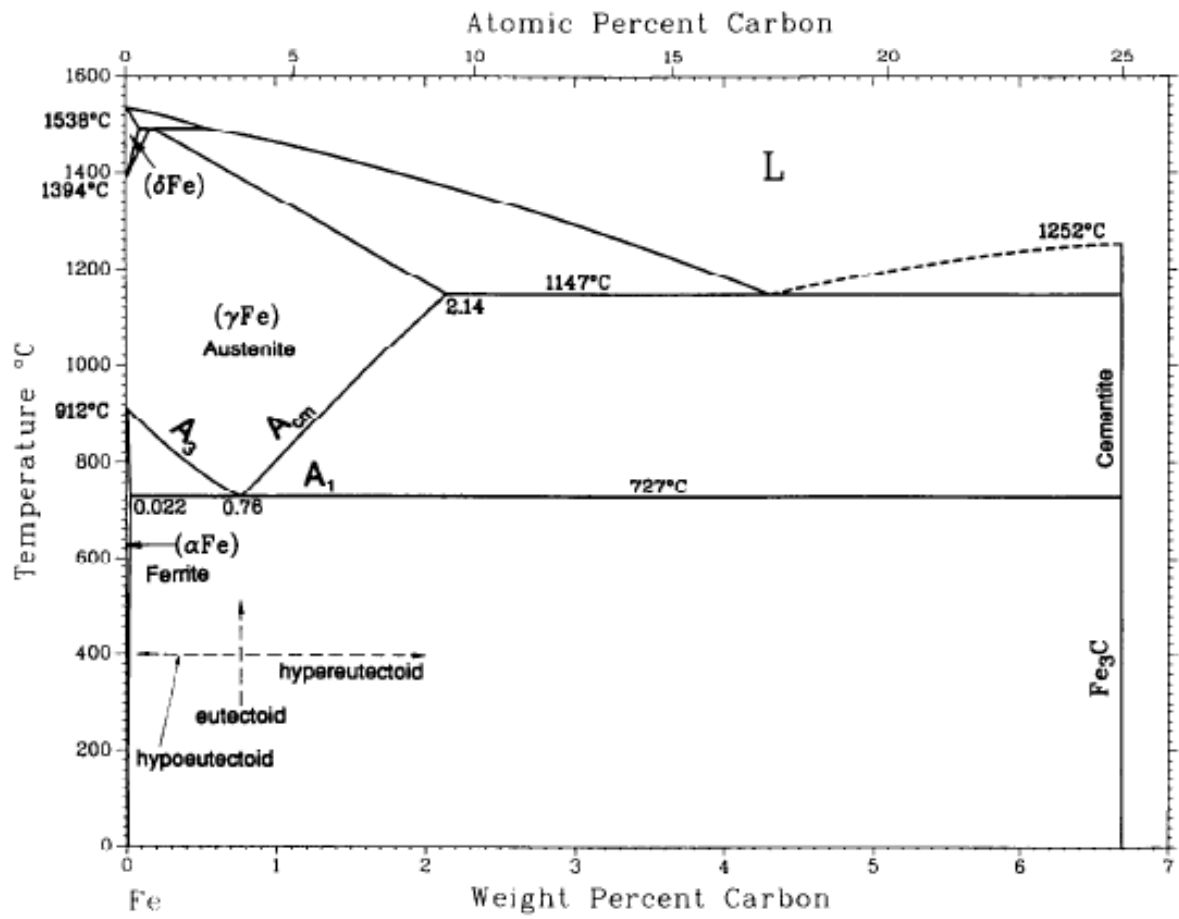


Figure 5-1. Fe-C 系合金の準安定状態図¹⁴⁴.

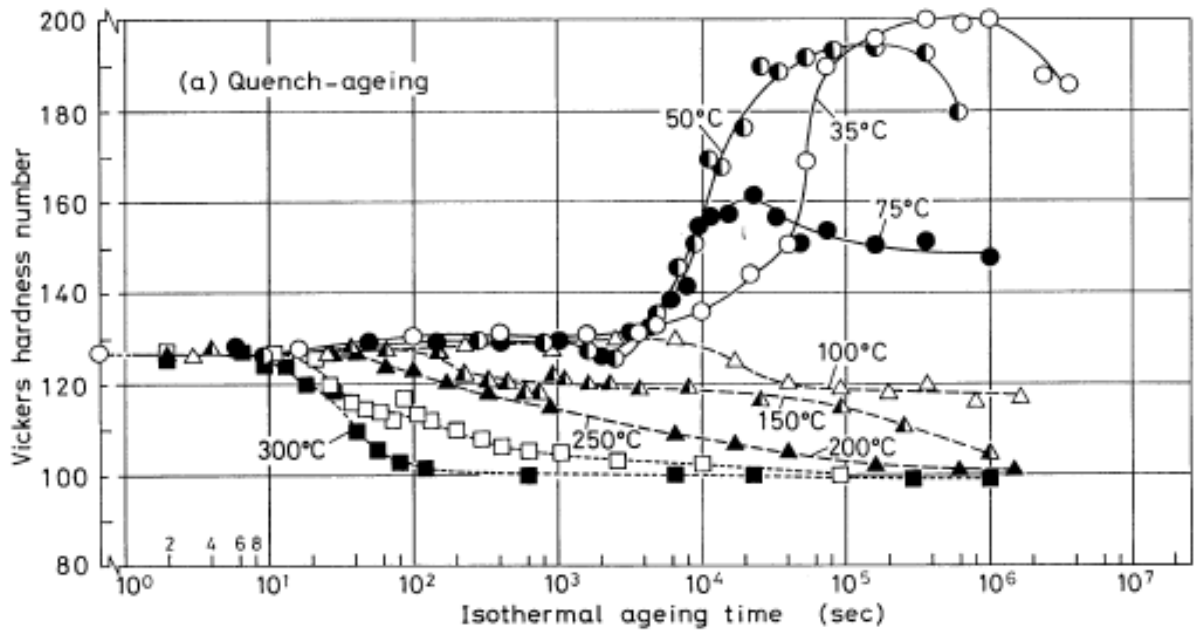


Figure 5-2. 低炭素フェライト鋼を 973 K で 1.2 ks 溶体化処理した後、冷水で急冷し、その後各温度で熱処理を施した際の各時効時間におけるビッカース硬さ¹⁵⁹。

Table 5-1. 本実験で用いた合金の組成 (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Al	N	Fe
0.045	0.015	0.34	0.020	0.0017	0.038	0.0060	Bal.

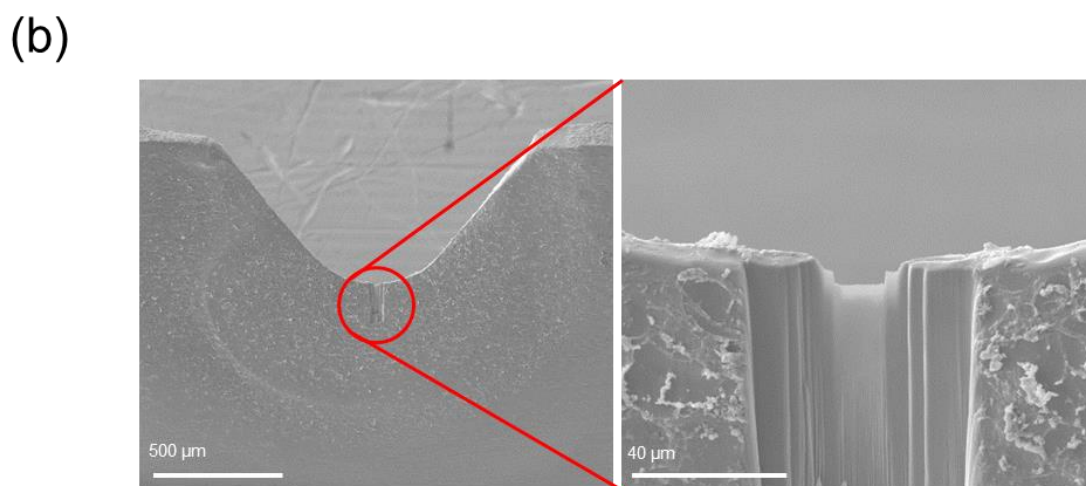
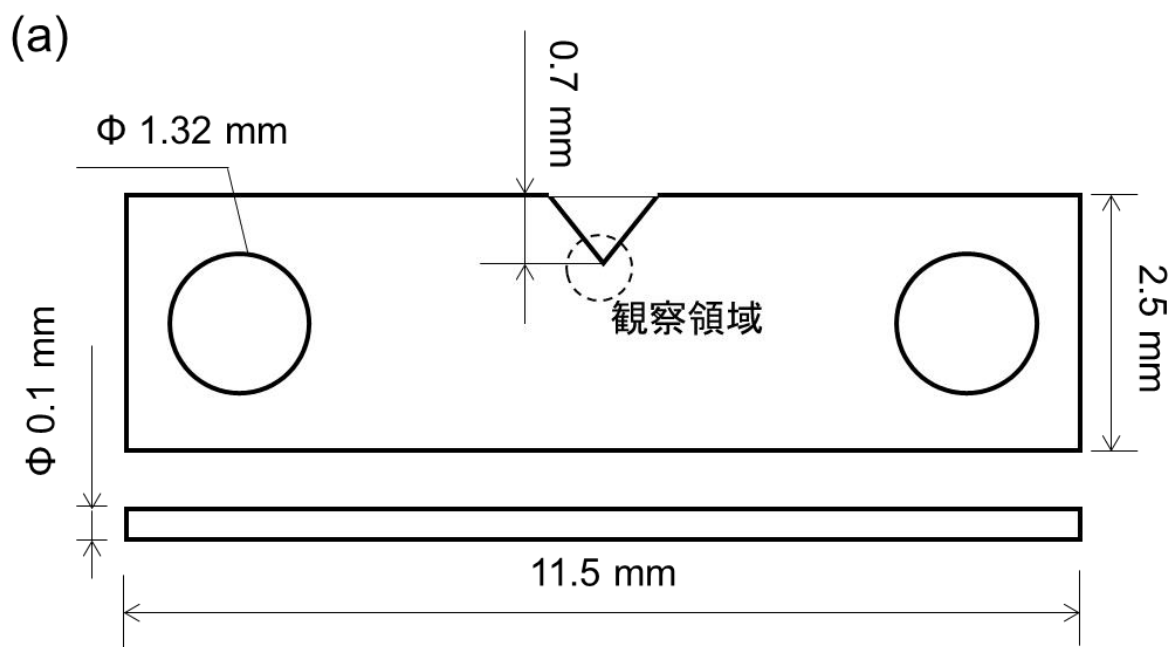


Figure 5-3. (a) その場引張観察用試料の概略図. (b) その場引張観察用試料の薄膜領域のSEM像.

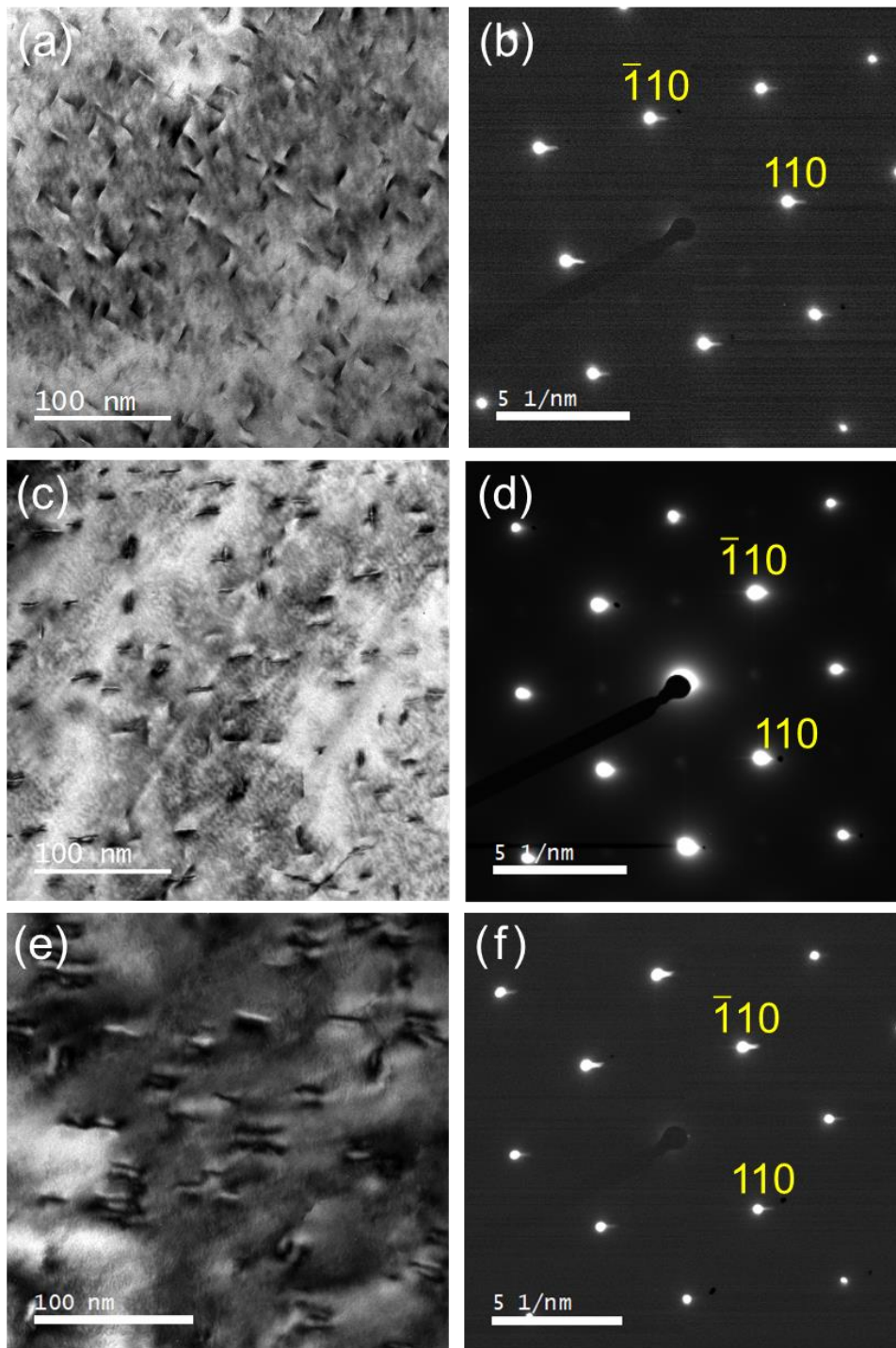


Figure 5-4 (a) 323 K で各時間時効した試料の BF-TEM 像及び SAEDP. (a,b) 21.6 ks 時効材. (c,d) 518.4 ks 時効材. (e,f) 1382 ks 時効材.

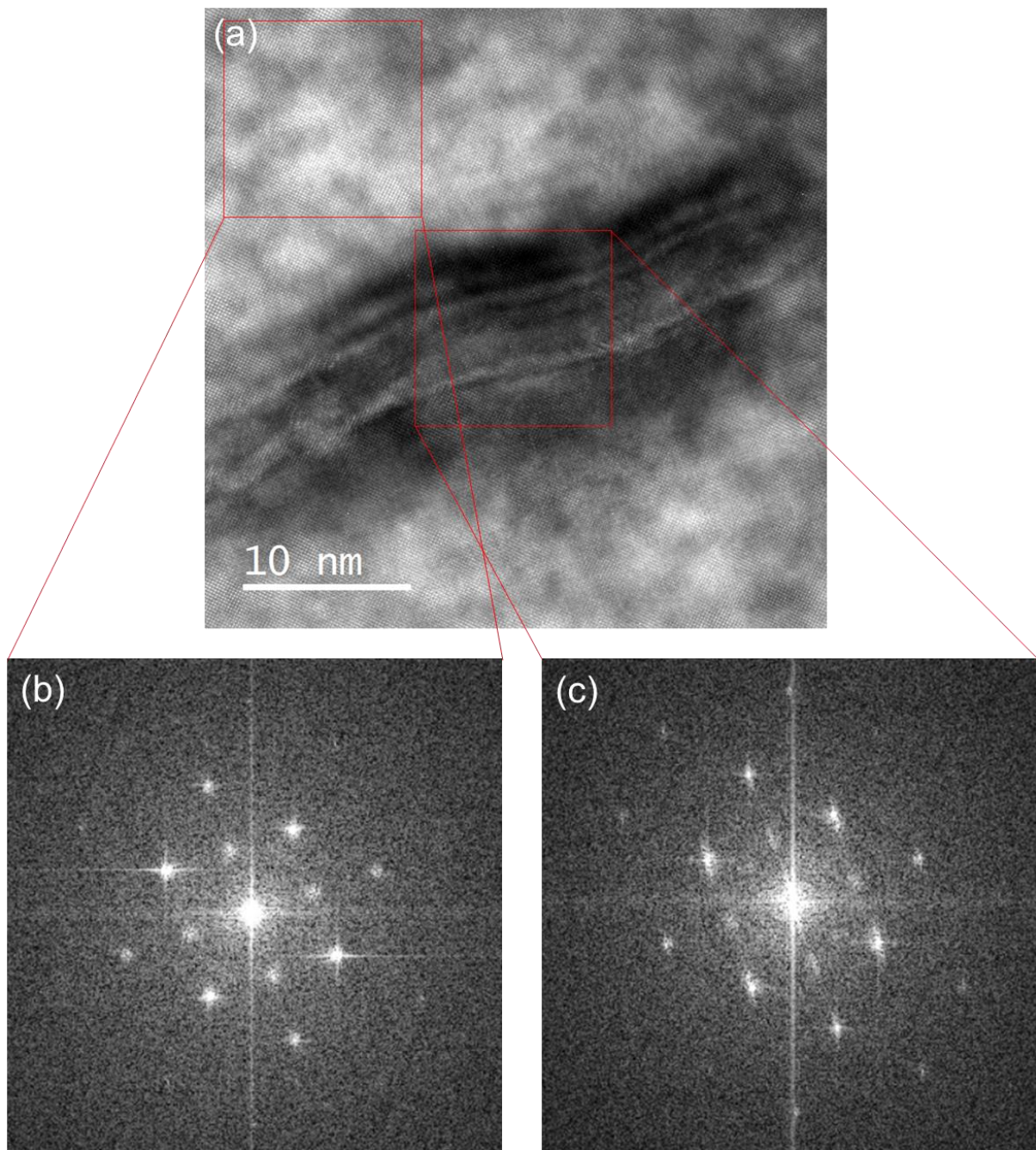


Figure 5-5. (a) 323 K で 518.4 ks 時効した試料の炭素クラスターの HRTEM 像. (b) 母相の領域の FFT パターン. (c) 炭素クラスターの領域の FFT パターン.

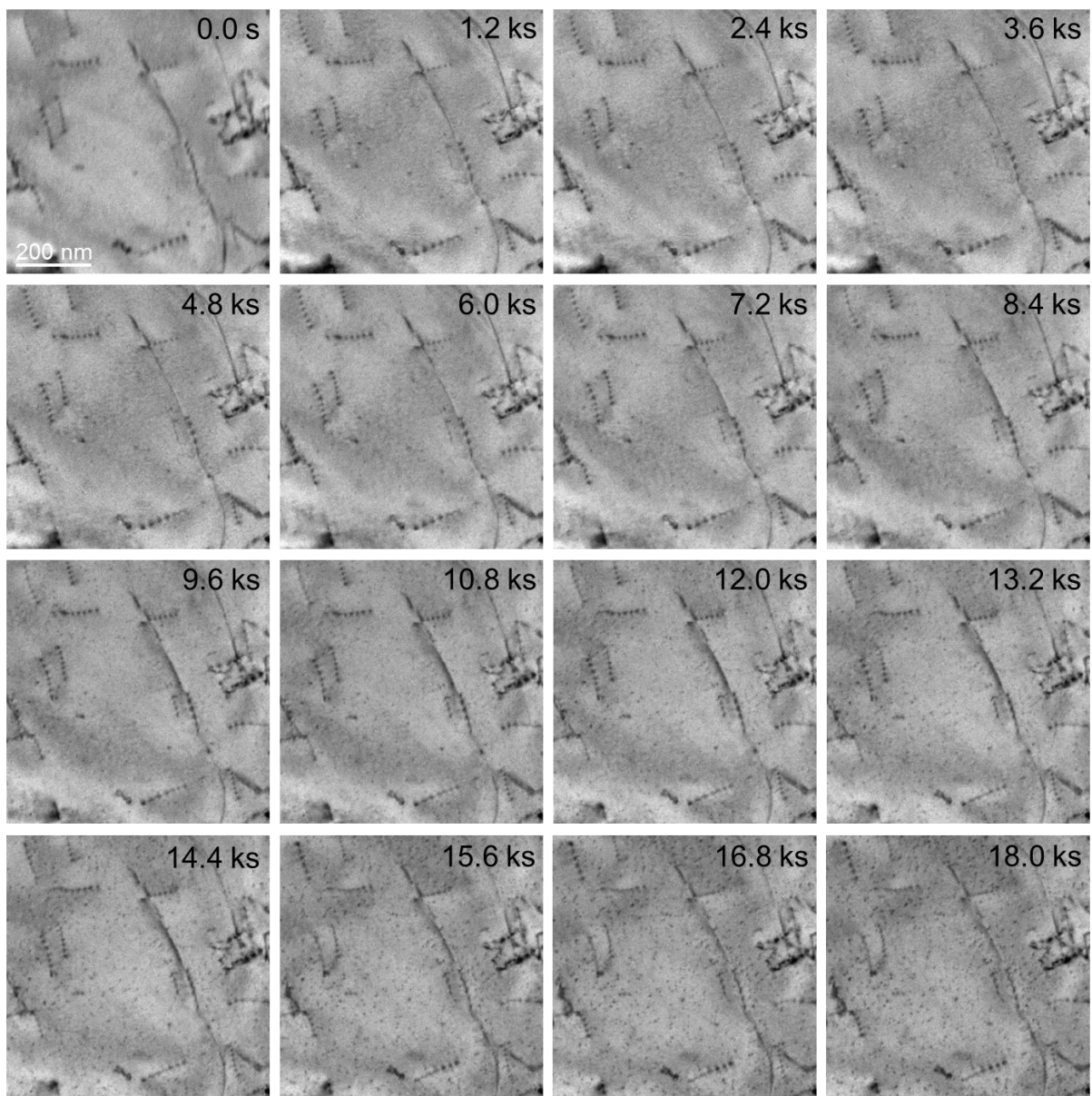


Figure 5-6. 323 K で 1.2 ks 時効した試料を TEM 内で 323 K に保持した際の各時間における BF-TEM 像.

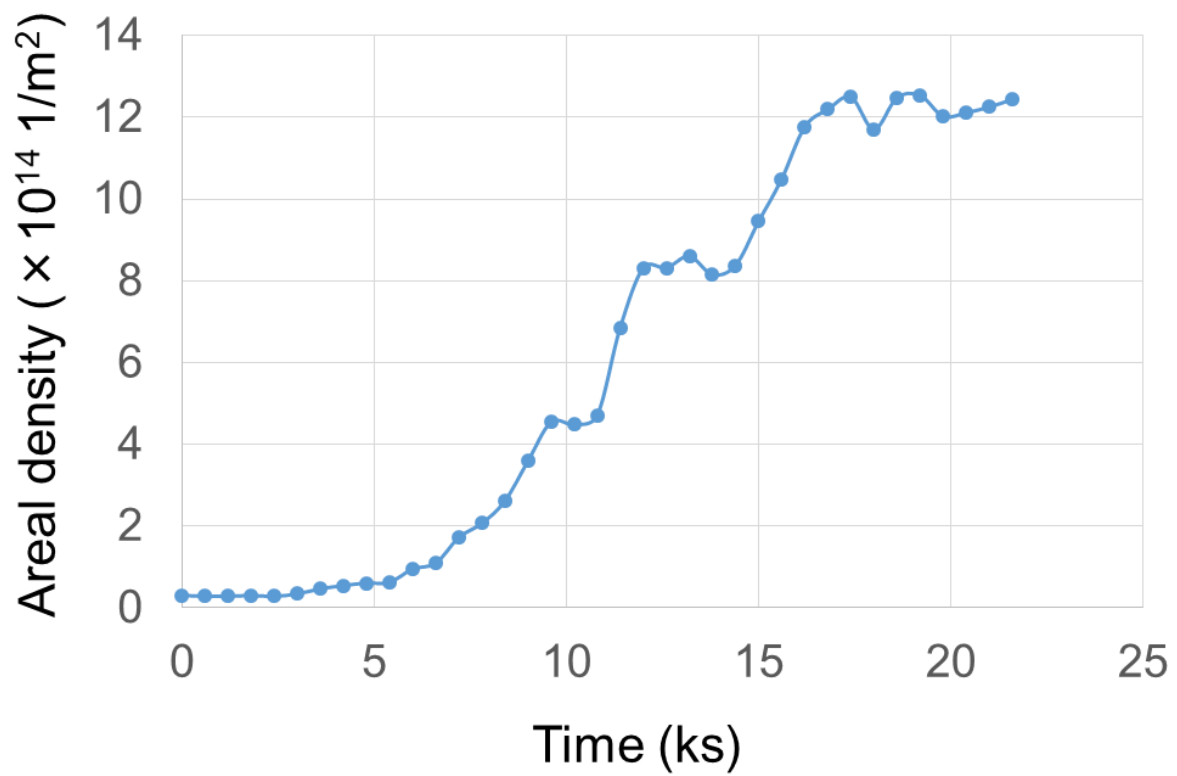


Figure 5-7. その場加熱観察で発現した炭素クラスターの数密度と時間との関係.

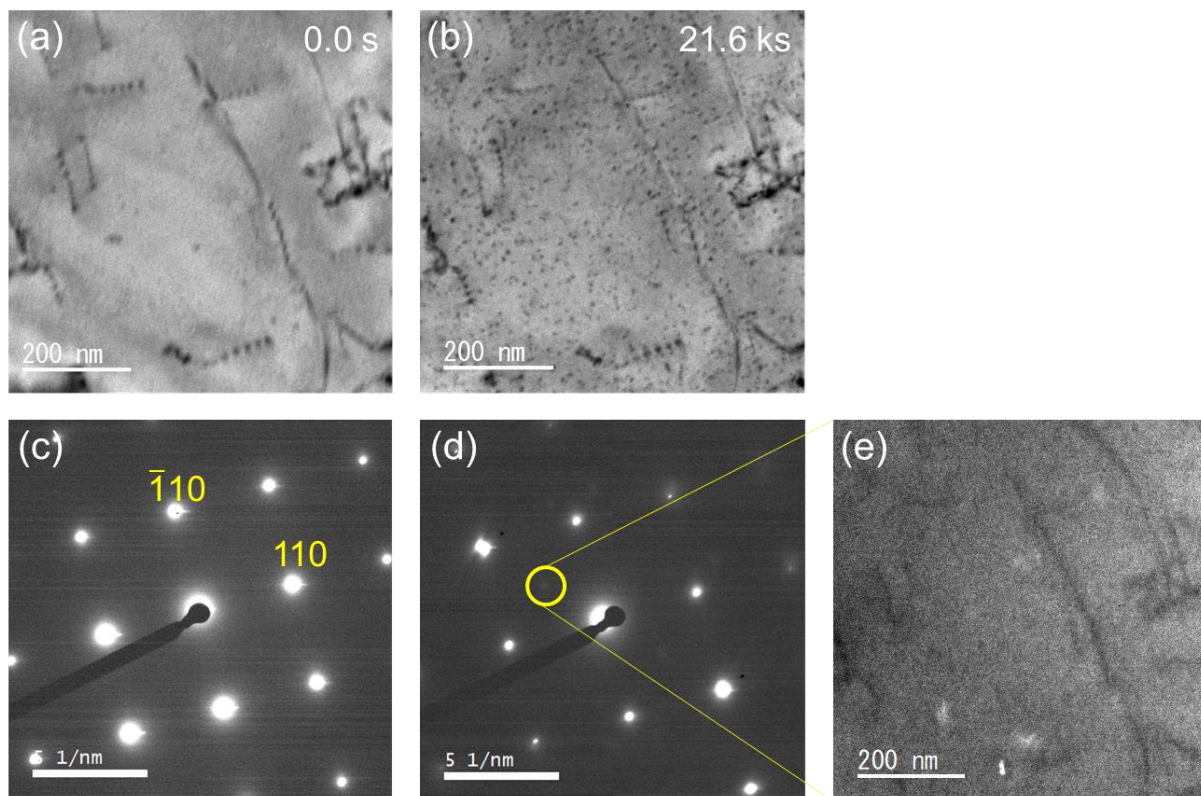


Figure 5-8. (a) その場加熱観察における加熱開始前の BF-TEM 像. (b) 21.6 ks における BF-TEM 像. (c) 加熱開始前の SAEDP. (d) 21.6 ks における SAEDP. (e) 21.6 ks における DF-TEM 像.

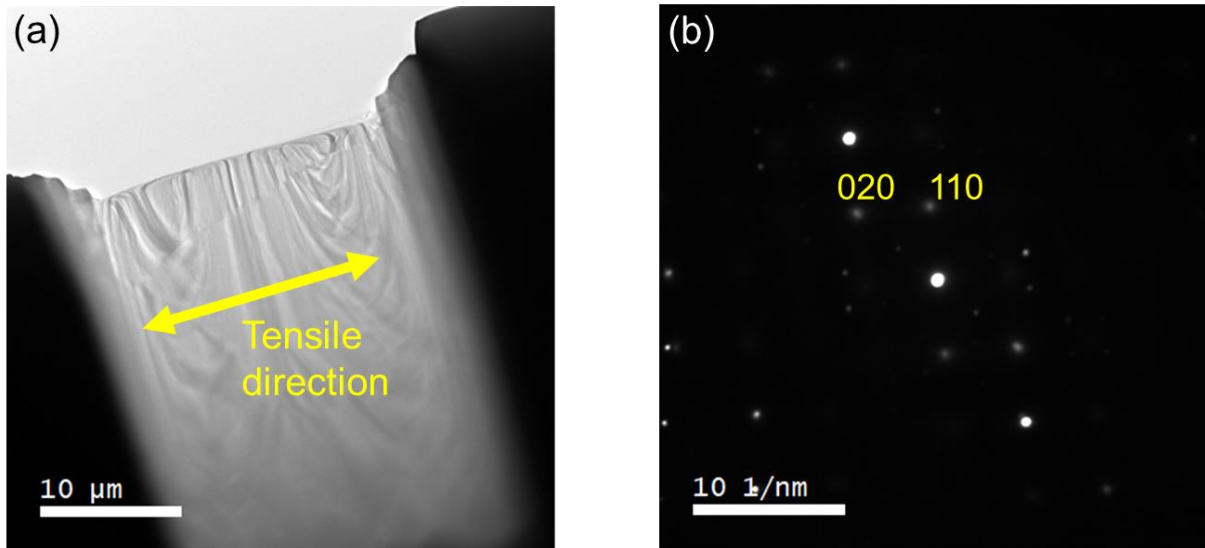


Figure 5-9. (a) その場引張観察用試料の薄膜領域の TEM 像. (b) 観察領域の SAEDP.

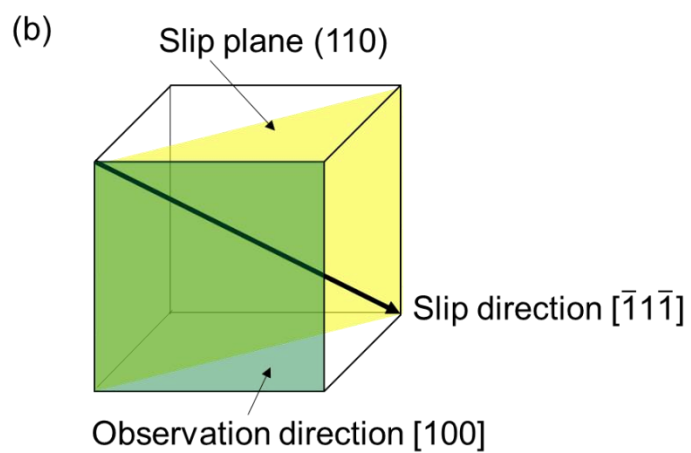
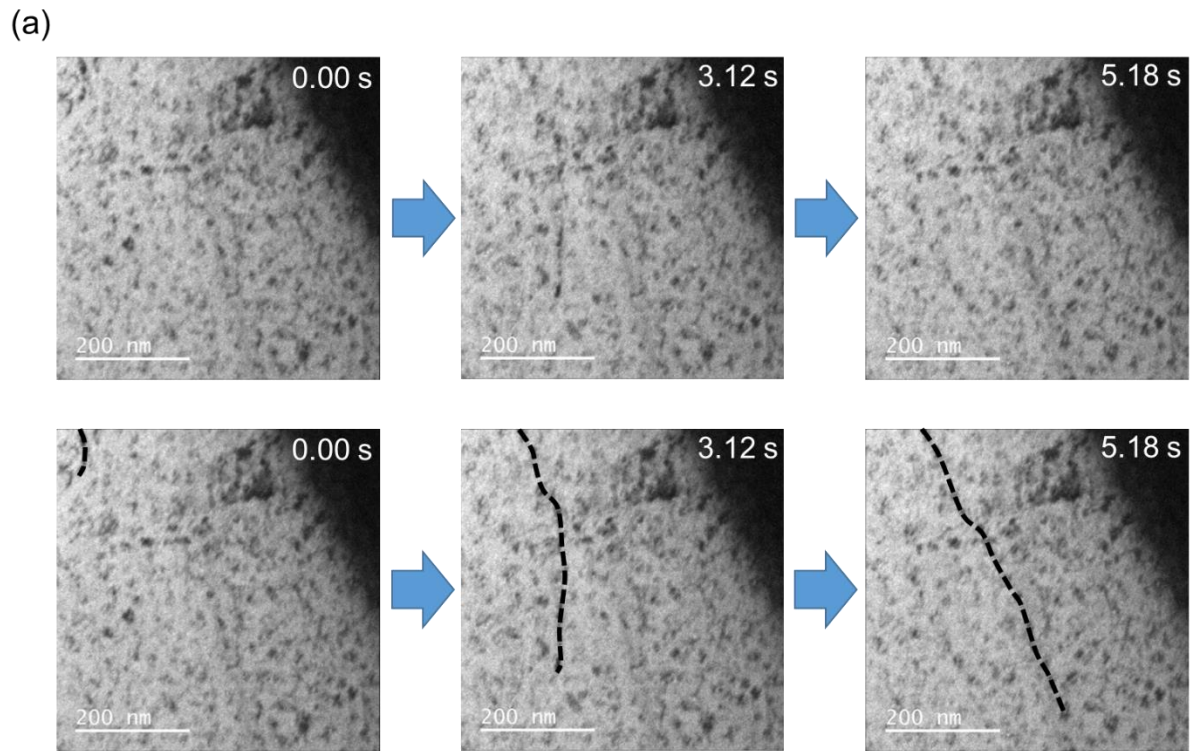


Figure 5-10. (a) 試料の引張後、残留応力により運動した転位の BF-TEM 像. (b) 運動した転位のすべり面及びすべり方向と観察方位の関係図.

第6章 統括

高性能、高品質な材料の供給が求められている現代社会において、電子顕微鏡法による微構造解析の重要性はますます高まっている。中でも外部刺激による材料組織の局所的な変化を動的に観察することが可能なその場観察電子顕微鏡法は、熱処理による合金の強度変化や相転移による磁気特性の変化など、巨視的な材料物性の変化を明らかにするための足掛かりとなる技術であり、様々な材料研究に応用されている。

本研究では、 Fe_3O_4 、Al-Mg-Si 系合金、低炭素フェライト鋼に対して種々のその場観察法を行うことにより、それぞれの物質で未知であった相転移に伴う磁気特性の変化や、時効析出物/クラスターの発現現象や転位との相互作用の様子を詳細に解析した。以下に第2章から第5章までの統括を記述する。

第2章では、本研究で用いたその場冷却観察、その場加熱観察、その場引張観察の歴史を概説し、それぞれの手法並びにそれぞれの TEM 試料ホルダーの構造に関して記述した。また、本研究で用いた明視野・暗視野法、原子分解能 STEM 法、Lorentz TEM 法、及び電子線ホログラフィ法に関しても原理を記述した。

第3章では、低温で Verwey 転移を示す Fe_3O_4 の磁区構造の変化と、磁区及び結晶構造に対する外部磁場の影響を、その場冷却観察及びその場磁場印加観察により解析した。 Fe_3O_4 の磁区構造及び Verwey 転移により形成される双晶は、試料サイズ、外部磁場の有無及び印加方向に大きく影響を受けることが判明した。

薄膜の法線方向が $[\bar{1}10]_c$ 方向となるように切り出された単結晶薄膜試料に対して、磁場中冷却を行った際に形成された $[001]_m$ に平行な双晶は磁区と強い相互作用を示し、磁区のジグザグ構造が形成されることが判明した。このジグザグ構造は磁化困難軸への磁化を回避するために導入されたものであると推察された。同試料に対してゼロ磁場冷却を行った際には双晶は $[100]_m$ に沿って形成され、外部磁場の有無が双晶の形成方向に強く影響を与えることが判明した。

薄膜の法線方向が $[001]_c$ 方向となるように切り出された単結晶薄膜試料に対してゼロ磁場冷却を行った際、相転移前後で結晶方位は $[1\bar{1}0]_m // [001]_c$ の関係を示し、規則的な双晶が $[110]_m$ 方向に沿って形成されていた。相転移後に試料に対して磁場を $[1\bar{1}0]_m$ に平行に印加したところ、結晶方位が $[1\bar{1}0]_m$ 方向から $[001]_m$ 方向へ回転し、さらに規則的な双晶が消失する様子が観察され、転移前後の結晶方位関係及び双晶の発現が外部磁場により制御可能であることが判明した。

Fe₃O₄ ナノ粒子において、試料内の磁束密度は温度の低下とともに大きくなる傾向にあった。この磁束密度の上昇は Verwey 転移時において特異な変化を見せず、転移前後においても緩やかに上昇するのみであったことから、ナノ粒子において Verwey 転移前後で磁化に特異な変化は生じないことが示唆された。

これらの解析の結果は、Verwey 転移において Fe₃O₄ 内部の双晶や結晶方位が試料形態や外部磁場により制御可能であることを示しており、Verwey 転移を用いた新規電子デバイスへの応用が可能であることを示唆するものである。

第 4 章では、Cu が添加された Al-Mg-Si 系合金 (6016 合金) において静的観察及びその場加熱観察を行うことで、母相内部に分散する析出物の詳細な微構造解析並びに析出過程の解析を行った。

6016 合金において、析出物は秩序構造を有するタイプと無秩序構造を有するタイプの 2 つのタイプが存在し、秩序構造を有する β'' に Cu が一部置換することで、Cu sub-unit cluster や Q' など次の析出物が形成されることが示唆された。Cu が無添加の Al-Mg-Si 系合金と 6016 合金において、析出物のサイズや分散状態に大きな差異はなく、析出物の構造のみに違いがあることが判明したため、母相内に分散した Cu sub-unit cluster や Q' が強度上昇に大きく寄与していることが示唆された。

その場加熱観察の結果より、6016 合金の時効後期過程において Si が析出することが判明した。6016 合金で析出した Si は長い潜伏期を有し、さらに均一核生成により析出することが判明した。一般的に Al-Mg-Si-Cu 系合金において Si の析出は報告されていないが、6016 合金においては Si が過剰に添加されていたため、時効後期において Si の析出が認められたものだと考えられる。

本実験の解析結果は Al-Mg-Si 系合金における Cu 添加の影響および強度上昇の起源を明らかにした。

第 5 章では、低炭素フェライト鋼を低温時効した際に発現する炭素クラスターに関して、静的観察、その場加熱観察、及びその場引張観察を行い、炭素クラスターの形態及び構造、並びに発現過程、転位との相互作用の解析を行った。

低炭素フェライト鋼の低温時効で発現した炭素クラスターは針状を示し、母相の〈001〉方向に成長することが判明した。また、SAEDP や高分解能 TEM 観察の結果より、炭素クラスターは母相の bcc 構造を保ったまま格子の八面体空隙に規則正しく並んだ C の集合体であることが推察された。

その場加熱観察の結果、炭素クラスターは時効より 7.2 ks の時点で発現し、16.8 ks

の時点で数密度が飽和することが判明した。また、炭素クラスターは既存の θ 炭化物と相互作用せずに均一核生成することが分かった。

その場引張観察の結果、転位は無数の炭素クラスターに大きな張り出し角を持たず相互作用することが判明し、炭素クラスターの転位に対するピン止め機構は cutting-モデルに従うことが示唆された。

本実験により、低炭素フェライト鋼において未知であった炭素クラスターの構造や形態及び転位との相互作用メカニズムが明らかとなり、低温時効における特異的な時効硬化挙動を説明するための重要な知見が得られたと考える。

本研究では、高度な電子顕微鏡法を用いることにより今まで未知であった様々な物質の外的刺激による構造変化をナノスケールで明らかにすることに成功した。本研究で得られた Fe_3O_4 、Al-Mg-Si 系合金、低炭素フェライト鋼におけるそれぞれの知見は電子デバイス応用や構造用金属材料の高強度化のための重要な指針となると期待される。

参考文献

1. Hirsch, P. B., Horne, R. W., & Whelan, M. J. Direct observations of the arrangement and motion of dislocations in aluminium. *Philos. Mag.* **1**, 677–684 (1956).
2. Bollmann, W. Interference effects in the electron microscopy of thin crystal foils. *Phys. Rev.* **103**, 1588–1589 (1956).
3. Jorgensen, J. D., Veal, B. W., Paulikas, A. P., Nowicki, L. J., Crabtree, G. W., Claus, H., & Kwok, W. K. Structural properties of oxygen-deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Phys. Rev. B* **41**, 1863–1877 (1990).
4. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
5. Williams, D. B., & Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy: A textbook for materials science. International ophthalmology clinics* (1996). doi:10.1007/978-1-4757-2519-3
6. Haider, M., Rose, H., Uhlemann, S., Kabius, B., & Urban, K. Towards 0.1 nm resolution with the first spherically corrected transmission electron microscope. *J. Electron Microsc. (Tokyo)*. **47**, 395–405 (1998).
7. Krivanek, O. L., Dellby, N., & Lupini, A. R. Towards sub-Å electron beams. *Ultramicroscopy* **78**, 1–11 (1999).
8. Kabius, B., Hartel, P., Haider, M., Müller, H., Uhlemann, S., Loebau, U., Zach, J., & Rose, H. First application of C_C -corrected imaging for high-resolution and energy-filtered TEM. *J. Electron Microsc. (Tokyo)*. **58**, 147–155 (2009).
9. Haider, M., Hartel, P., Müller, H., Uhlemann, S., & Zach, J. Information transfer in a TEM corrected for spherical and chromatic aberration. *Microsc. Microanal.* **16**, 393–408 (2010).
10. Urban, K. W., Mayer, J., Jinschek, J. R., Neish, M. J., Lugg, N. R., & Allen, L. J. Achromatic elemental mapping beyond the nanoscale in the transmission electron microscope. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 185507 (5pp) (2013).
11. Reimer, L. *Energy-filtering transmission electron microscopy*. (1995). doi:10.1007/978-3-540-48995-5
12. Reimer, L. *Transmission electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis*. (1989). doi:10.1007/978-3-662-21579-1
13. Fultz, B., & Howe, J. M. *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. (2013). doi:10.1007/978-3-642-29761-8
14. Findlay, S. D., Shibata, N., Sawada, H., Okunishi, E., Kondo, Y., & Ikuhara, Y. Dynamics of annular bright field imaging in scanning transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy* **110**, 903–923 (2010).
15. Okunishi, E., Ishikawa, I., Sawada, H., Hosokawa, F., Hori, M., & Kondo, Y.

- Visualization of light elements at ultrahigh resolution by STEM annular bright field microscopy. *Microsc. Microanal.* **15**, 164–165 (2009).
16. Phillips, P. J., De Graef, M., Kovarik, L., Agrawal, A., Windl, W., & Mills, M. J. Atomic-resolution defect contrast in low angle annular dark-field STEM. *Ultramicroscopy* **116**, 47–55 (2012).
 17. Yu, Z., Muller, D. A., & Silcox, J. Study of strain fields at a-Si/c-Si interface. *J. Appl. Phys.* **95**, 3362–3371 (2004).
 18. Yu, Z., Muller, D. A., & Silcox, J. Effects of specimen tilt in ADF-STEM imaging of a-Si/c-Si interfaces. *Ultramicroscopy* **108**, 494–501 (2008).
 19. Pennycook, S. J., & Jesson, D. E. High-resolution Z-contrast imaging of crystals. *Ultramicroscopy* **37**, 14–38 (1991).
 20. Pennycook, S. J. Z-contrast STEM for materials science. *Ultramicroscopy* **30**, 58–69 (1989).
 21. Voyles, P. M., Grazul, J. L., & Muller, D. A. Imaging individual atoms inside crystals with ADF-STEM. *Ultramicroscopy* **96**, 251–273 (2003).
 22. Pennycook, T. J., Lupini, A. R., Yang, H., Murfitt, M. F., Jones, L., & Nellist, P. D. Efficient phase contrast imaging in STEM using a pixelated detector. Part 1: Experimental demonstration at atomic resolution. *Ultramicroscopy* **151**, 160–167 (2015).
 23. Yang, H., Pennycook, T. J., & Nellist, P. D. Efficient phase contrast imaging in STEM using a pixelated detector. Part II: Optimisation of imaging conditions. *Ultramicroscopy* **151**, 232–239 (2015).
 24. Yang, H., MacLaren, I., Jones, L., Martinez, G. T., Simson, M., Huth, M., Ryll, H., Soltau, H., Sagawa, R., Kondo, Y., Ophus, C., Ercius, P., Jin, L., Kovács, A., & Nellist, P. D. Electron ptychographic phase imaging of light elements in crystalline materials using Wigner distribution deconvolution. *Ultramicroscopy* **180**, 173–179 (2017).
 25. Wilsdorf, H. G. F. Apparatus for the deformation of foils in an electron microscope. *Rev. Sci. Instrum.* **29**, 323–324 (1958).
 26. Silcox, J., & Whelan, M. J. Direct observations of the annealing of prismatic dislocation loops and of climb of dislocations in quenched aluminium. *Philos. Mag.* **5**, 1–23 (1960).
 27. Whelan, M. J. A high temperature stage for the Elmiskop I. in *4th international conference on electron microscopy, Berlin* 96 (1958). doi:10.1007/978-3-642-49765-0
 28. Berghezan, A., & Fourdeux, A. Transmission electron microscopy studies of the mechanism of plastic deformation. *J. Appl. Phys.* **30**, 1913–1922 (1959).
 29. Fernández-Morán, H. Low-temperature preparation techniques for electron microscopy of biological specimens based on rapid freezing with liquid helium II. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **85**, 689–713 (1960).

30. Friedrich, H., Frederik, P. M., De With, G., & Sommerdijk, N. A. J. M. Imaging of self-assembled structures: Interpretation of TEM and Cryo-TEM images. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49**, 7850–7858 (2010).
31. Nagayama, K., & Danev, R. Phase contrast electron microscopy: Development of thin-film phase plates and biological applications. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **363**, 2153–2162 (2008).
32. Danino, D. Cryo-TEM of soft molecular assemblies. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **17**, 316–329 (2012).
33. De Graef, M., Willard, M. A., McHenry, M. E., & Zhu, Y. In-situ Lorentz TEM cooling study of magnetic domain configurations in Ni₂MnGa. *IEEE Trans. Magn.* **37**, 2663–2666 (2001).
34. Kasama, T., Harrison, R. J., Church, N. S., Nagao, M., Feinberg, J. M., & Dunin-Borkowski, R. E. Ferrimagnetic/ferroelastic domain interactions in magnetite below the Verwey transition. Part I: Electron holography and Lorentz microscopy. *Phase Transitions* **86**, 67–87 (2013).
35. Horiuchi, S., Cantoni, M., Uchida, M., Tsuruta, T., & Matsui, Y. Direct observation of the interaction between a vortex lattice and dislocations in a superconducting Nb crystal. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1293–1294 (1998).
36. Ma, C., Yang, H. X., Tian, H. F., Shi, H. L., Lu, J. B., Wang, Z. W., Zeng, L. J., Chen, G. F., Wang, N. L., & Li, J. Q. Microstructure and tetragonal-to-orthorhombic phase transition of AFe₂As₂ (A=Sr,Ca) as seen via transmission electron microscopy. *Phys. Rev. B* **79**, 060506 (4pp) (2009).
37. Shen, Z., Wagoner, R. H., & Clark, W. A. T. Dislocation and grain boundary interactions in metals. *Acta Metall.* **36**, 3231–3242 (1988).
38. Alani, R., & Pan, M. In situ transmission electron microscopy studies and real-time digital imaging. *J. Microsc.* **203**, 128–133 (2001).
39. Kizuka, T. Atomic process of point contact in gold studied by time-resolved high-resolution transmission electron microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4448–4451 (1998).
40. Kizuka, T., Yamada, K., Deguchi, S., Naruse, M., & Tanaka, N. Cross-sectional time-resolved high-resolution transmission electron microscopy of atomic-scale contact and noncontact-type scanings on gold surfaces. *Phys. Rev. B* **55**, R7398–R7401 (1997).
41. Booth, C. R., Mooney, P. E., Lee, B. C., Lent, M., & Gubbens, A. J. K2: A Super-Resolution Electron Counting Direct Detection Camera for Cryo-EM. *Microsc. Microanal.* **18**, 78–79 (2012).
42. Ding, Y., Chen, Y., Pradel, K. C., Liu, M., & Lin Wang, Z. In-situ transmission electron microscopy study of oxygen vacancy ordering and dislocation annihilation in undoped and Sm-doped CeO₂ ceramics during redox processes. *J. Appl. Phys.* **120**, 214302 (8pp) (2016).

43. Sharma, R. An environmental transmission electron microscope for in situ synthesis and characterization of nanomaterials. *J. Mater. Res.* **20**, 1695–1707 (2005).
44. Pérez Garza, H. H., Morsink, D., Xu, J., Sholkina, M., Pivak, Y., Pen, M., van Weperen, S., & Xu, Q. MEMS-based nanoreactor for in situ analysis of solid–gas interactions inside the transmission electron microscope. *Micro Nano Lett.* **12**, 69–75 (2017).
45. Allard, L. F., Overbury, S. H., Bigelow, W. C., Katz, M. B., Nackashi, D. P., & Damiano, J. Novel MEMS-based gas-cell/heating specimen holder provides advanced imaging capabilities for in situ reaction studies. *Microsc. Microanal.* **18**, 656–666 (2012).
46. Sato, Y., Gondo, T., Miyazaki, H., Teranishi, R., & Kaneko, K. Electron microscopy with high accuracy and precision at atomic resolution: In-situ observation of a dielectric crystal under electric field. *Appl. Phys. Lett.* **111**, 062904 (5pp) (2017).
47. Allard, L. F., Bigelow, W. C., Jose-Yacaman, M., Nackashi, D. P., Damiano, J., & Mick, S. E. A new MEMS-based system for ultra-high-resolution imaging at elevated temperatures. *Microsc. Res. Tech.* **72**, 208–215 (2009).
48. Hata, S., Miyazaki, S., Gondo, T., Kawamoto, K., Horii, N., Sato, K., Furukawa, H., Kudo, H., Miyazaki, H., & Murayama, M. In-situ straining and time-resolved electron tomography data acquisition in a transmission electron microscope. *Microscopy* **66**, 143–153 (2017).
49. Dubochet, J., Lepault, J., Freeman, R., Berriman, J. A., & Homo, J. -C. Electron microscopy of frozen water and aqueous solutions. *J. Microsc.* **128**, 219–237 (1982).
50. Jones, J. S., & Swann, P. R. United States Patent. **4950901**, (1990).
51. Natesh, R., & Ansell, G. S. Oxide growth in a Al-Al₂O₃ SAP-type alloy by hot stage transmission electron microscopy. *Acta Metall.* **14**, 1735–1756 (1966).
52. Kinser, D. L., & Hench, L. L. Hot stage transmission electron microscopy of crystallisation in a lithia-silica glass. *J. Mater. Sci.* **5**, 369–373 (1970).
53. Jones, J. S., & Swann, P. R. United States Patent. **4996433**, (1991).
54. Ohr, S. M. An electron microscope study of crack tip deformation and its impact on the dislocation theory of fracture. *Mater. Sci. Eng.* **72**, 1–35 (1985).
55. Chiao, Y. H., & Clarke, D. R. Direct observation of dislocation emission from crack tips in silicon at high temperatures. *Acta Metall.* **37**, 203–219 (1989).
56. Ikuhara, Y., Suzuki, T., & Kubo, Y. Transmission electron microscopy in situ observation of crack propagation in sintered alumina. *Philos. Mag. Lett.* **66**, 323–327 (1992).
57. *Gatan Instruction manual: Model 672 single tilt heating straining holder.*
58. Ngo, D.-T., & Kuhn, L. T. In situ transmission electron microscopy for magnetic nanostructures. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **7**, 045001 (16pp) (2016).

59. Shindo, D., & Murakami, Y. Electron holography of magnetic materials. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 183002 (21pp) (2008).
60. Kasama, T., Rafal E, D.-B., & Beleggia, M. Chapter 3. Electron Holography of Magnetic Materials. in *Holography: Different fields of application*. 53–80 (2011). doi:10.5772/750
61. Wang, W., He, J., & Tang, J. Enhanced tunneling magnetoresistance of Fe₃O₄ in a Fe₃O₄-hexabromobenzene (C₆Br₆) composite system. *J. Appl. Phys.* **105**, 07B105 (3pp) (2009).
62. Teja, A. S., & Koh, P. Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **55**, 22–45 (2009).
63. Mi, W. B., Jiang, E. Y., & Bai, H. L. Electrical transport properties and magnetoresistance of polycrystalline Fe₃O₄/ p-Si heterostructures. *J. Appl. Phys.* **107**, 103922 (5pp) (2010).
64. Wu, H. C., Ramos, R., Sofin, R. G. S., Liao, Z. M., Abid, M., & Shvets, I. V. Transversal magneto-resistance in epitaxial Fe₃O₄ and Fe₃O₄/NiO exchange biased system. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 052402 (5pp) (2012).
65. Zhao, Z. W., Wen, T., Liang, K., Jiang, Y. F., Zhou, X., Shen, C. C., & Xu, A. W. Carbon-coated Fe₃O₄/VO_x hollow microboxes derived from metal-organic frameworks as a high-performance anode material for lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 3757–3765 (2017).
66. Zhang, W. M., Wu, X. L., Hu, J. S., Guo, Y. G., & Wan, L. J. Carbon coated Fe₃O₄ nanospindles as a superior anode material for lithium-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 3941–3946 (2008).
67. Kang, E., Jung, Y. S., Cavanagh, A. S., Kim, G. H., George, S. M., Dillon, A. C., Kim, J. K., & Lee, J. Fe₃O₄ nanoparticles confined in mesocellular carbon foam for high performance anode materials for lithium-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 2430–2438 (2011).
68. Chen, Y., Chen, H., Zeng, D., Tian, Y., Chen, F., Feng, J., & Shi, J. Core/shell structured hollow mesoporous nanocapsules: A potential platform for simultaneous cell imaging and anticancer drug delivery. *ACS Nano* **4**, 6001–6013 (2010).
69. Mohammed, L., Gomaa, H. G., Ragab, D., & Zhu, J. Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review. *Particuology* **30**, 1–14 (2017).
70. Zhang, Z., & Satpathy, S. Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite. *Phys. Rev. B* **44**, 13319–13331 (1991).
71. Leonov, I., Yaresko, A. N., Antonov, V. N., Korotin, M. A., & Anisimov, V. I. Charge and orbital order in Fe₃O₄. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 146404 (4pp) (2004).
72. Verwey, E. J. W. Electronic conduction of magnetite (Fe₃O₄) and its transition point at low temperatures. *Nature* **144**, 327–328 (1939).

73. Muxworthy, A. R., & McClelland, E. Review of the low-temperature magnetic properties of magnetite from a rock magnetic perspective. *Geophys. J. Int.* **140**, 101–114 (2000).
74. García, J., & Subías, G. The Verwey transition - A new perspective. *J. Phys. Condens. Matter* **16**, R145–R178 (2004).
75. Brabers, V., Walz, F., & Kronmüller, H. Impurity effects upon the Verwey transition in magnetite. *Phys. Rev. B* **58**, 14163–14166 (1998).
76. Verwey, E. J. W., & Haayman, P. W. Electronic conductivity and transition point of magnetite ('Fe₃O₄'). *Physica* **8**, 979–987 (1941).
77. Anisimov, V. I., Elfimov, I. S., Hamada, N., & Terakura, K. Charge-ordered insulating state of Fe₃O₄ from first-principles electronic structure calculations. *Phys. Rev. B* **54**, 4387–4390 (1996).
78. Wright, J. P., Attfield, J. P., & Radaelli, P. G. Long range charge ordering in magnetite below the Verwey transition. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 266401 (4pp) (2001).
79. Senn, M. S., Wright, J. P., & Attfield, J. P. Charge order and three-site distortions in the Verwey structure of magnetite. *Nature* **481**, 173–176 (2012).
80. Taguchi, M., Chainani, A., Ueda, S., Matsunami, M., Ishida, Y., Eguchi, R., Tsuda, S., Takata, Y., Yabashi, M., Tamasaku, K., Nishino, Y., Ishikawa, T., Daimon, H., Todo, S., Tanaka, H., Oura, M., Senba, Y., Ohashi, H., & Shin, S. Temperature dependence of magnetically active charge excitations in magnetite across the Verwey transition. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 256405 (5pp) (2015).
81. Kasama, T., Church, N. S., Feinberg, J. M., Dunin-Borkowski, R. E., & Harrison, R. J. Direct observation of ferrimagnetic/ferroelastic domain interactions in magnetite below the Verwey transition. *Earth Planet. Sci. Lett.* **297**, 10–17 (2010).
82. Smirnov, A. V. Memory of the magnetic field applied during cooling in the low-temperature phase of magnetite: Grain size dependence. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **111**, B12S04 (8pp) (2006).
83. de la Figuera, J., Vergara, L., N'Diaye, A. T., Quesada, A., & Schmid, A. K. Micromagnetism in (001) magnetite by spin-polarized low-energy electron microscopy. *Ultramicroscopy* **130**, 77–81 (2013).
84. Saxton, W. O., Pitt, T. J., & Horner, M. Digital image processing: The semper system. *Ultramicroscopy* **4**, 343–353 (1979).
85. Hubert, A., & Schäfer, R. *Magnetic domains: The analysis of magnetic microstructures*. (1998). doi:10.1063/1.593719
86. Rave, W., & Hubert, A. Magnetic ground state of a thin-film element. *IEEE Trans. Magn.* **36**, 3886–3899 (2000).
87. Özdemir, Ö., & Dunlop, D. J. Low-temperature properties of a single crystal of magnetite oriented along principal magnetic axes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **165**, 229–239

- (1999).
88. Momma, K., & Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272–1276 (2011).
 89. Miller, W. S., Zhuang, L., Bottema, J., Wittebrood, A. J., Smet, P. De, Haszler, A., & Vieregge, A. Recent development in aluminium alloys for the automotive industry. *Mater. Sci. Eng. A* **280**, 37–49 (2000).
 90. Santos, M. C., Machado, A. R., Sales, W. F., Barrozo, M. A. S., & Ezugwu, E. O. Machining of aluminum alloys: a review. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **86**, 3067–3080 (2016).
 91. Ryen, Ø., Nijs, O., Sjölander, E., Holmedal, B., Ekström, H. E., & Nes, E. Strengthening mechanisms in solid solution aluminum alloys. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **37**, 1999–2006 (2006).
 92. Fine, M. E. Precipitation hardening of aluminum alloys. *Metall. Trans. A* **6**, 625–630 (1975).
 93. Polmear, I. J. Aluminium alloys - A century of age hardening. *Mater. Forum* **28**, 1–14 (2004).
 94. Ringer, S. P., Hono, K., Sakurai, T., & Polmear, I. J. Cluster hardening in an aged Al-Cu-Mg alloy. *Scr. Mater.* **36**, 517–521 (1997).
 95. Guinier, A. Structure of age-hardened aluminium-copper alloys. *Nature* **142**, 569–570 (1938).
 96. Preston, G. D. Structure of age-hardened aluminium-copper alloy. *Nature* **142**, 570 (1938).
 97. Ardell, A. J. Precipitation hardening. *Metall. Trans. A* **16**, 2131–2165 (1985).
 98. Ringer, S. P., Sakurai, T., & Polmear, I. J. Origins of hardening in aged Al-Cu-Mg-(Ag) alloys. *Acta Mater.* **45**, 3731–3744 (1997).
 99. Polmear, I. J. Recent developments in light alloys. *Mater. Trans. JIM* **37**, 12–31 (1996).
 100. Miao, W. F., & Laughlin, D. E. Precipitation hardening in aluminum alloy 6022. *Scr. Mater.* **40**, 873–878 (1999).
 101. Myhr, O. R., Grong, O., & Andersen, S. J. Modelling of the age hardening behaviour of Al-Mg-Si alloys. *Acta Mater.* **49**, 65–75 (2001).
 102. Gupta, A. K., Lloyd, D. J., & Court, S. A. Precipitation hardening in Al-Mg-Si alloys with and without excess Si. *Mater. Sci. Eng. A* **316**, 11–17 (2001).
 103. Gouma, P. I., Lloyd, D. J., & Mills, M. J. Precipitation processes in Al-Mg-Cu alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **319–321**, 439–442 (2001).
 104. Sjölander, E., & Seifeddine, S. The heat treatment of Al-Si-Cu-Mg casting alloys. *J. Mater. Process. Technol.* **210**, 1249–1259 (2010).
 105. Wang, S. C., & Starink, M. J. Precipitates and intermetallic phases in precipitation

- hardening Al–Cu–Mg–(Li) based alloys. *Int. Mater. Rev.* **50**, 193–215 (2005).
106. Dorin, T., Ramajayam, M., Lamb, J., & Langan, T. Effect of Sc and Zr additions on the microstructure/strength of Al-Cu binary alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **707**, 58–64 (2017).
 107. Wang, S. C., Starink, M. J., & Gao, N. Precipitation hardening in Al-Cu-Mg alloys revisited. *Scr. Mater.* **54**, 287–291 (2006).
 108. Wang, S. C., & Starink, M. J. Two types of S phase precipitates in Al-Cu-Mg alloys. *Acta Mater.* **55**, 933–941 (2007).
 109. Kang, S. J., Kim, Y. W., Kim, M., & Zuo, J. M. Determination of interfacial atomic structure, misfits and energetics of Ω phase in Al-Cu-Mg-Ag alloy. *Acta Mater.* **81**, 501–511 (2014).
 110. Saito, T., Mørtzell, E. A., Wenner, S., Marioara, C. D., Andersen, S. J., Friis, J., Matsuda, K., & Holmestad, R. Atomic Structures of Precipitates in Al–Mg–Si Alloys with Small Additions of Other Elements. *Adv. Eng. Mater.* **20**, 1800125 (18pp) (2018).
 111. Andersen, S. J., Zandbergen, H. W., Jansen, J., Træholt, C., Tundal, U., & Reiso, O. The crystal structure of the β'' phase in Al-Mg-Si Alloys. *Acta Mater.* **46**, 3283–3298 (1998).
 112. Edwards, G. A., Stiller, K., Dunlop, G. L., & Couper, M. J. The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys. *Acta Mater.* **46**, 3893–3904 (1998).
 113. Matsuda, K., Ikeno, S., Uetani, Y., & Sato, T. Metastable phases in an Al-Mg-Si alloy containing copper. *Metall. Mater. Trans. A* **32**, 1293–1299 (2001).
 114. Chung, T. F., Yang, Y. L., Huang, B. M., Shi, Z., Lin, J., Ohmura, T., & Yang, J. R. Transmission electron microscopy investigation of separated nucleation and in-situ nucleation in AA7050 aluminium alloy. *Acta Mater.* **149**, 377–387 (2018).
 115. Berg, L. K., Gjønnnes, J., Hansen, V., Li, X. Z., Knutson-Wedel, M., Waterloo, G., Schryvers, D., & Wallenberg, L. R. GP-zones in Al-Zn-Mg alloys and their role in artificial aging. *Acta Mater.* **49**, 3443–3451 (2001).
 116. Nurislamova, G., Sauvage, X., Murashkin, M., Islamgaliev, R., & Valiev, R. Nanostructure and related mechanical properties of an Al-Mg-Si alloy processed by severe plastic deformation. *Philos. Mag. Lett.* **88**, 459–466 (2008).
 117. Rajakumar, S., Muralidharan, C., & Balasubramanian, V. Predicting tensile strength, hardness and corrosion rate of friction stir welded AA6061-T6 aluminium alloy joints. *Mater. Des.* **32**, 2878–2890 (2011).
 118. Troeger, L. P., & Starke, E. A. Microstructural and mechanical characterization of a superplastic 6xxx aluminum alloy. *Mater. Sci. Eng. A* **277**, 102–113 (2000).
 119. Engler, O., & Hirsch, J. Texture control by thermomechanical processing of AA6xxx Al-Mg-Si sheet alloys for automotive applications - a review. *Mater. Sci. Eng. A* **336**, 249–262 (2002).
 120. Ninive, P. H., Strandlie, A., Gulbrandsen-Dahl, S., Lefebvre, W., Marioara, C. D.,

- Andersen, S. J., Friis, J., Holmestad, R., & Løvrvik, O. M. Detailed atomistic insight into the β'' phase in Al-Mg-Si alloys. *Acta Mater.* **69**, 126–134 (2014).
121. Vissers, R., van Huis, M. A., Jansen, J., Zandbergen, H. W., Marioara, C. D., & Andersen, S. J. The crystal structure of the β' phase in Al-Mg-Si alloys. *Acta Mater.* **55**, 3815–3823 (2007).
 122. Andersen, S. J., Marioara, C. D., Frøseth, A., Vissers, R., & Zandbergen, H. W. Crystal structure of the orthorhombic U₂-Al₄Mg₄Si₄ precipitate in the Al-Mg-Si alloy system and its relation to the β' and β'' phases. *Mater. Sci. Eng. A* **390**, 127–138 (2005).
 123. Ravi, C., & Wolverton, C. First-principles study of crystal structure and stability of Al-Mg-Si-(Cu) precipitates. *Acta Mater.* **52**, 4213–4227 (2004).
 124. Xiao, Q., Liu, H., Yi, D., Yin, D., Chen, Y., Zhang, Y., & Wang, B. Effect of Cu content on precipitation and age-hardening behavior in Al-Mg-Si-xCu alloys. *J. Alloys Compd.* **695**, 1005–1013 (2017).
 125. Man, J., Jing, L., & Jie, S. G. The effects of Cu addition on the microstructure and thermal stability of an Al-Mg-Si alloy. *J. Alloys Compd.* **437**, 146–150 (2007).
 126. Ding, L., Hu, H., Jia, Z., Weng, Y., Wu, X., & Liu, Q. The disordered structure of Q' and C phases in Al-Mg-Si-Cu alloy. *Scr. Mater.* **118**, 55–59 (2016).
 127. Ding, L., Jia, Z., Nie, J. F., Weng, Y., Cao, L., Chen, H., Wu, X., & Liu, Q. The structural and compositional evolution of precipitates in Al-Mg-Si-Cu alloy. *Acta Mater.* **145**, 437–450 (2018).
 128. Saito, T., Ehlers, F. J. H., Lefebvre, W., Hernandez-Maldonado, D., Bjørge, R., Marioara, C. D., Andersen, S. J., & Holmestad, R. HAADF-STEM and DFT investigations of the Zn-containing β'' phase in Al-Mg-Si alloys. *Acta Mater.* **78**, 245–253 (2014).
 129. Matsuda, K., Taniguchi, S., Kido, K., Uetani, Y., & Ikeno, S. Effects of Cu and transition metals on the precipitation behaviors of metastable phases at 523 K in Al-Mg-Si alloys. *Mater. Trans.* **43**, 2789–2795 (2002).
 130. Saito, T., Marioara, C. D., Andersen, S. J., Lefebvre, W., & Holmestad, R. Aberration-corrected HAADF-STEM investigations of precipitate structures in Al-Mg-Si alloys with low Cu additions. *Philos. Mag.* **94**, 520–531 (2014).
 131. Chakrabarti, D. J., & Laughlin, D. E. Phase relations and precipitation in Al-Mg-Si alloys with Cu additions. *Prog. Mater. Sci.* **49**, 389–410 (2004).
 132. Li, K., Song, M., Du, Y., & Fang, X. Effect of minor Cu addition on the precipitation sequence of an AS-CAST Al-Mg-Si 6005 alloy. *Arch. Metall. Mater.* **57**, 457–467 (2012).
 133. Marioara, C. D., Andersen, S. J., Stene, T. N., Hasting, H., Walmsley, J., Van Helvoort, A. T. J., & Holmestad, R. The effect of Cu on precipitation in Al-Mg-Si alloys. *Philos. Mag.* **87**, 3385–3413 (2007).

134. Cayron, C., Sagalowicz, L., Sagalowicz, L., & Buffat, P. A. Structural phase transition in Al-Cu-Mg-Si alloys by transmission electron microscopy study on an Al-4 wt% Cu-1 wt% Mg-Ag alloy reinforced by SiC particles. *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.* **79**, 2833–2851 (1999).
135. Zandbergen, H. W., Andersen, S. J., & Jansen, J. Structure determination of Mg₅Si₆:particles in Al by dynamic electron diffraction studies. *Science* **277**, 1221–1225 (1997).
136. Hasting, H. S., Frøseth, A. G., Andersen, S. J., Vissers, R., Walmsley, J. C., Marioara, C. D., Danoix, F., Lefebvre, W., & Holmestad, R. Composition of β'' precipitates in Al-Mg-Si alloys by atom probe tomography and first principles calculations. *J. Appl. Phys.* **106**, 123527 (7pp) (2009).
137. Wenner, S., Jones, L., Marioara, C. D., & Holmestad, R. Atomic-resolution chemical mapping of ordered precipitates in Al alloys using energy-dispersive X-ray spectroscopy. *Micron* **96**, 103–111 (2017).
138. Jones, L., Yang, H., Pennycook, T. J., Marshall, M. S. J., Van Aert, S., Browning, N. D., Castell, M. R., & Nellist, P. D. Smart Align—a new tool for robust non-rigid registration of scanning microscope data. *Adv. Struct. Chem. Imaging* **1:8**, (16pp) (2015).
139. Misumi, K., Kaneko, K., Nishiyama, T., Maeda, T., Yamada, K., Ikeda, K. I., Kikuchi, M., Takata, K., Saga, M., & Ushioda, K. Three-dimensional characterization of interaction between β'' precipitate and dislocation in Al-Mg-Si alloy. *J. Alloys Compd.* **600**, 29–33 (2014).
140. Chen, J. H., Costan, E., Van Huis, M. A., Xu, Q., & Zandbergen, H. W. Atomic pillar-based nanoprecipitates strengthen AlMgSi alloys. *Science* **312**, 416–419 (2006).
141. Andersen, S. J., Marioara, C. D., Vissers, R., Frøseth, A., & Zandbergen, H. W. The structural relation between precipitates in Al-Mg-Si alloys, the Al-matrix and diamond silicon, with emphasis on the trigonal phase U1-MgAl₂Si₂. *Mater. Sci. Eng. A* **444**, 157–169 (2007).
142. Wolverton, C. Crystal structure and stability of complex precipitate phases in Al-Cu-Mg-(Si) and Al-Zn-Mg alloys. *Acta Mater.* **49**, 3129–3142 (2001).
143. Jacobs, M. H. The structure of the metastable precipitates formed during ageing of an Al-Mg-Si alloy. *Philos. Mag.* **26**, 1–13 (1972).
144. Zhao, J. C., & Notis, M. R. Continuous cooling transformation kinetics versus isothermal transformation kinetics of steels: a phenomenological rationalization of experimental observations. *Mater. Sci. Eng. R* **15**, 135–207 (1995).
145. Bhadeshia, H. K. D. H., & Honeycombe, R. W. K. *Steels: Microstructure and Properties (Third Edition)*. Butterworth-Heinemann (2006).
146. Krauss, G., & Thompson, S. W. Ferritic microstructures in continuously cooled low-

- and ultralow-carbon steel. *ISIJ Int.* **35**, 937–945 (1995).
147. Fasiska, E. J., & Jeffrey, G. A. On the cementite structure. *Acta Crystallogr.* **19**, 463–471 (1965).
 148. Jack, D. H., & Jack, K. H. Invited Review: Carbides and nitrides in steel. *Mater. Sci. Eng.* **11**, 1–27 (1973).
 149. Hirotsu, Y., & Nagakura, S. Crystal structure and morphology of the carbide precipitated from martensitic high carbon steel during the first stage of tempering. *Acta Met.* **20**, 645–655 (1972).
 150. Ohmori, Y., & Tamura, I. Epsilon carbide precipitation during tempering of plain carbon martensite. *Metall. Trans. A* **23A**, 2737–2751 (1992).
 151. Faraoun, H. I., Zhang, Y. D., Esling, C., & Aourag, H. Crystalline, electronic, and magnetic structures of θ -Fe₃C, χ -Fe₅C₂, and η -Fe₂C from first principle calculation. *J. Appl. Phys.* **99**, 093508 (8pp) (2006).
 152. Hirotsu, Y., & Nagakura, S. Electron microscopy and diffraction study of the carbide precipitated at the first stage of tempering of martensitic medium carbon steel. *Trans. Japan Inst. Met.* **15**, 129–134 (1974).
 153. Ohmori, Y., & Sugisawa, S. The precipitation of carbides during tempering of high carbon martensite. *Trans. Japan Inst. Met.* **12**, 170–178 (1971).
 154. Jung, M., Lee, S. J., & Lee, Y. K. Microstructural and dilatational changes during tempering and tempering kinetics in martensitic medium-carbon steel. *Metall. Mater. Trans. A* **40**, 551–559 (2009).
 155. Nagakura, S., Suzuki, T., & Kusunoki, M. Structure of the precipitated particles at the third stage of tempering of martensitic iron-carbon steel studied by high resolution electron microscopy. *Trans. Japan Inst. Met.* **22**, 699–709 (1981).
 156. Nagakura, S., Hirotsu, Y., Kusunoki, M., Suzuki, T., & Nakamura, Y. Crystallographic study of the tempering of martensitic carbon steel by electron microscopy and diffraction. *Metall. Trans. A* **14**, 1025–1031 (1983).
 157. Speich, G. R., & Leslie, W. C. Tempering of steel. *Met. Trans.* **3**, 1043–1054 (1972).
 158. Speich, G. R. Tempering of low-carbon martensite. *Trans. Metall. Soc. AIME* **245**, 2553–2564 (1969).
 159. Abe, H., Suzuki, T., & Mimura, T. Thermoelectric power vs . electrical conductivity plot for of low-carbon aluminium-killed steel. *Trans. ISIJ* **22**, 624–628 (1982).
 160. Abe, H. Carbide precipitation during ageing treatments. *Scand. J. Metall.* **13**, 226–239 (1984).
 161. Miller, M. K., Beaven, P. A., & Smith, G. D. W. Study of the early stages of tempering of iron-carbon martensites By atom probe field Ion microscopy. *Metall. Trans. A* **12A**, 1197–1204 (1981).
 162. Mulholland, M. D., & Seidman, D. N. Nanoscale co-precipitation and mechanical

- properties of a high-strength low-carbon steel. *Acta Mater.* **59**, 1881–1897 (2011).
163. Ruch, L., Sain, D. R., Yeh, H. L., & Girifalco, L. A. Analysis of diffusion in ferromagnets. *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 649–653 (1976).
164. Kittel, C. Physical theory of ferromagnetic domains. *Rev. Mod. Phys.* **21**, 541–583 (1949).
165. Gerold, V., & Haberkorn, H. On the critical resolved shear stress of solid solutions containing coherent precipitates. *Phys. Status Solidi* **16**, 675–684 (1966).

謝辞

本研究を遂行するにあたり、九州大学大学院工学研究院材料工学部門 金子賢治 教授には実験の指針から解析手法に至るまで数多くのご指導、ご鞭撻を賜りました。心より御礼申し上げます。同じく、本研究に関しまして懇切丁寧なご指導、ご鞭撻賜りました九州大学大学院工学研究院材料工学部門 故・山田和広 様、寺西亮 准教授、佐藤幸生 准教授に深く感謝いたします。また、博士課程において学業を遂行するにあたり、事務的なサポートを親身になってして頂きました九州大学金子研究室秘書 眞鍋雅子 様に心より御礼申し上げます。

本論文の第 3 章で記述した研究は、ドイツ Forschungszentrum Jülich Ernst Ruska-Centre for Microscopy and Spectroscopy with Electrons にて Rafal E. Dunin-Borkowski 教授と András Kovács 博士のご指導のもと行われたものです。8 か月間もの長い間の滞在をご快諾して下さった Rafal E. Dunin-Borkowski 教授と、電子線ホログラフィに関して一から丁寧にご指導下さいました András Kovács 博士に深く感謝いたします。

本論文の第 4 章で記述した研究は、株式会社神戸製鋼所 様との共同研究の一環として遂行したものです。試料の供試並びに有益なご助言を頂きました有賀康博 博士、越能悠貴 様に深く感謝いたします。

本論文の第 5 章で記述した研究は、新日鐵住金株式会社 様との共同研究の一環として遂行したものです。試料の供試並びに多くの助言を頂きました澤田英明 博士、高橋淳 博士、並びに木下恵介 博士に深く感謝いたします。

電子顕微鏡のデータ取得に関しまして、九州大学超顕微解析研究センター 工藤昌輝 博士、鳥山誉亮 様、前野宏志 様をはじめとしますスタッフの皆様には数多くのサポートとご助言を頂きました。心より御礼申し上げます。

博士課程を乗り切るにあたり、様々なご助言をくださいました株式会社メルビル 権堂貴志 博士、JFE スチール株式会社 西山武志 博士、同期として日々研究に明け暮れた九州大学金子研究室 宮島友博 氏、並びに九州大学金子研究室内の学生の皆様に深く感謝いたします。

最後になりましたが、長い学生生活を支えてくださいました両親と兄弟に深く感謝いたします。