九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

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：

（様式２）

氏　　名　：前田 拓也

論 文 名　：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

区　　分　：甲

論　文　内　容　の　要　旨

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。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。今日では収差補正技術の確立によりサブナノメートルの空間分解能が実現され、原子レベルでの構造解析、歪み解析、電場及び磁場解析などが可能となっている。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。

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。なお、本論文は全 6 章で構成され、それぞれの概要は以下のとおりである。

第 1 章では、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、本論文の目的を示した。

第 2 章では、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 試料ホルダーの構造に関して記述した。

第 3 章では、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調査を行った。薄膜の法線方向が立方晶系[1$\bar{1}$0] 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単斜晶系[001]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単斜晶系[100]に平行に形成され、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。これらの解析の結果より、Verwey 転移において Fe_3O_4 内部の双晶や転移後の結晶方位関係が試料形態や外部磁場により制御可能であることが示唆された。

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。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 の析出が生じたと推察された。

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もしくは板状であると推察され、母相の⟨001⟩ 方向に成長することが判明した。また、SAEDPs 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。

第 6 章では、本論文を総括した。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。

〔作成要領〕

１．用紙はＡ４判上質紙を使用すること。
２．原則として，文字サイズ１０．５ポイントとする。
３．左右２センチ，上下２．５センチ程度をあけ，ページ数は記入しないこと。
４．要旨は２，０００字程度にまとめること。
（英文の場合は，２ページ以内にまとめること。）
５．図表・図式等は随意に使用のこと。
６．ワープロ浄書すること（手書きする場合は楷書体）。
この様式で提出された書類は，「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」の原稿として写真印刷するので，鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。