

電子顕微鏡を用いた最近の鉄鋼材料評価法 —集束イオンビーム加工装置の適用—^{*1}

石川 伸^{*2} 太田 裕樹^{*3} 星 亨^{*2}

New Technique for Steel Characterization by Electron Microscope —Application of Focused Ion Beam Fabrication Technique—

Shin Ishikawa Hiroki Ota Toru Hoshi

1 はじめに

透過型電子顕微鏡 (TEM: transmission electron microscope) は、従来より材料評価に重要な役割を果たしてきた。最近では、電界放射型の電子銃を搭載した TEM が登場し、これを用いることによって nm 領域での構造解析や組成分析が可能となった。そのため TEM の重要性がますます増している。さらに、微細組織の制御による鉄鋼材料特性の向上にもなって、従来は観察の困難であった異種物質界面、あるいは材料中の特定の微小領域の観察に対する要求が一層高まっている。

これらの要求に応えるための最新の手法の一つに、集束イオンビーム (FIB: focused ion beam) 加工装置があげられる。この装置は Ga イオン照射によるスパッタリングによって微細加工を行うもので、最小ビーム径、ビーム強度などの性能が向上したことにより TEM 用薄膜試料作製へと適用範囲が拡大した^{1,2)}。この手法を従来の代表的な薄膜作製法である電解研磨法やイオンミリング法と比較すると、FIB 加工法は材料中に異相が存在したとしても一様な薄膜が作製できるという特長をもつ。これは、FIB 加工法では低角度でイオン照射するので、スパッタリング速度の影響を受けないで薄膜化されるためである。もう一つの利点は、イオン照射により生ずる二次電子像を観察しながら試料作製ができることから、特定領域の薄膜化ができることである。当社では 1995 年に (株) 日立製作所製 FIB 加工装置 FB-2000 を導入し、種々の鉄鋼材料への適用を図ってきた³⁻⁶⁾。本報では導入装置の概要とその適用例を紹介する。

2 装置の概要

Fig. 1 (a) に FIB 装置の概略を示す。本装置ではイオン源として液体 Ga を使い、加速電圧 30 kV のイオンビームをサブミクロンまで絞り、試料上を走査しながらスパッタリングを行う。イオンビーム径とビーム電流の選択に関しては、初期の粗加工時には迅速な加工のために大電流ビームを用いる。これに次ぐ仕上げ加工時には微細加工のために直径 30 nm 程度のビームを用いる。Fig. 1 (b) に加工時の試料と入射ビームの位置関係と TEM 観察の方向を、多層構

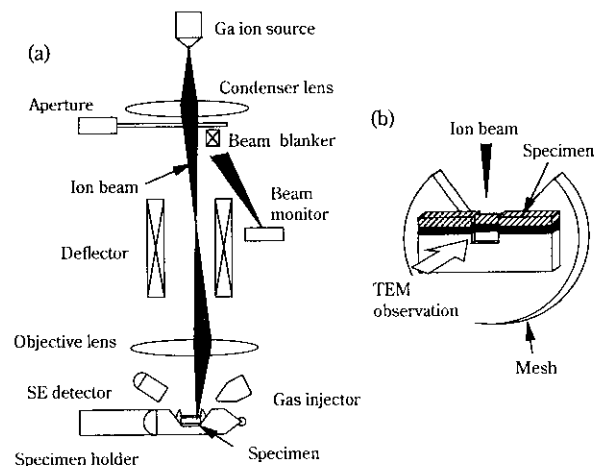


Fig. 1 Schematic illustration of focused ion beam fabrication apparatus (a) and the arrangement of specimen during ion beam fabrication (b)

造をもつ材料の断面試料作製を例にとって示す。あらかじめ数十 μm の厚さまで機械研磨された試料を、一部を切り欠いたメッシュに貼り付け、メッシュの切り欠き方向からイオンビームを低角度で照射する。ミクロンオーダーの矩形領域を試料の両面から徐々に除去していき、最終的には電子線が十分透過する 0.1 μm 程度の厚さを残して TEM 用試料とする。

試料近傍には二次電子検出器が配置され、試料表面の二次電子像が観察される。この観察に基づいて、加工領域を設定したり、試料形状の変化を観察することができる。二次電子像のみでは作製対象の膜厚を制御することが難しい場合には、FIB 加工と TEM 観察を交互にくり返して行う。この場合には、FIB 加工装置と TEM 試料ホルダーを共用とする。また、試料最表層を TEM 観察する必要がある場合には、表面をイオンビームから保護するために薄膜化加工に先立って試料表面に W 薄膜を蒸着しておくことも可能である。

3 適用例

鋼板上の酸化皮膜あるいはめっき層などの多層から構成される材

^{*1} 平成 11 年 2 月 12 日原稿受付

^{*2} 技術研究所 分析・物性研究部門 主任研究員(掛長)

^{*3} 技術研究所 ステンレス鋼研究部門 主任研究員(掛長) ・ 工博

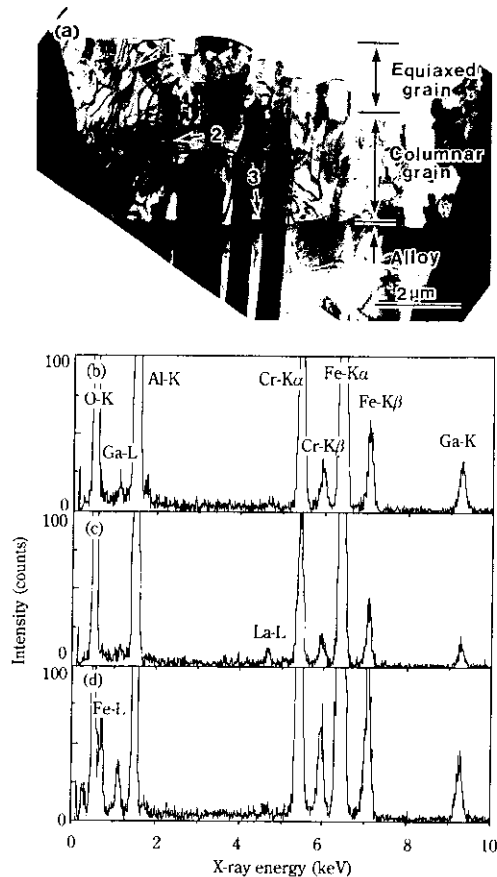


Photo 1 (a): TEM cross-section image of oxide formed on Fe-20Cr-5Al alloy; (b), (c) and (d): EDX spectra obtained at points 1, 2 and 3 in image (a), respectively³⁾

料の断面試料作製には、従来は主にイオンミリング法が用いられてきた。この方法では下地鋼板と皮膜あるいはめっき層でのイオン研磨速度が大きく異なるため、一様な厚さをもつ薄膜を作製することが困難であり、そのため断面組織や界面状態の観察は非常に難しいとされてきた。ここでは、鋼板の断面試料作製において FIB 加工装置の適用が効果的であった 3 例を紹介する。

3.1 Fe-20Cr-5Al 合金酸化皮膜³⁾

自動車の排気ガス浄化触媒の担体として用いられる Fe-20Cr-5Al 合金の高温酸化皮膜について、厚さの均一な断面試料を作製するのに FIB 加工装置を適用した。この合金は高温で酸化され、合金上にアルミナ皮膜が形成される。さらにこの合金に La などの希土類元素が添加されると、この材料の耐酸化特性が著しく向上する。このときにアルミナ皮膜中の希土類元素の存在状態を知ることが重要となる。Photo 1 (a) に FIB 加工により作製したアルミナ皮膜/下地合金界面の断面 TEM 像を示す。アルミナ皮膜および下地合金がほぼ均一に薄膜化され、皮膜中の組織変化が観察できるのみならず、皮膜/合金界面の状態も明瞭に観察される。Photo 1 (b)~(d) に示すように、界面や粒界の点分析を行なった結果から、微量添加した La は主にアルミナ皮膜中の粒界に偏析することが明らかとなった。

3.2 SUS304 冷延焼鈍板の酸化皮膜⁴⁾

次の例は、FIB 加工前に W 蒸着を行い、非常に薄い酸化皮膜の断面試料を作製した場合である。SUS304 の冷間圧延焼鈍板にはサブ

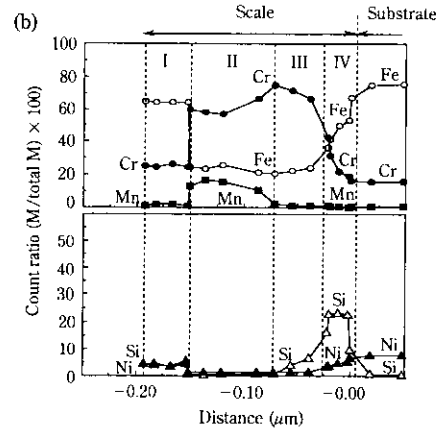
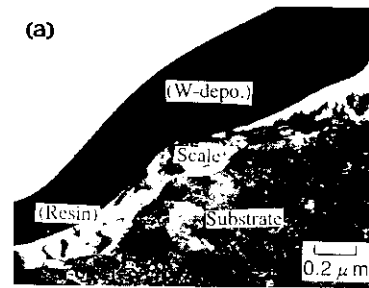


Photo 2 (a): TEM image of the scale on SUS304 annealed at 1373 K, (b): Elemental depth profile of the scale determined by means of energy dispersive X-ray analysis⁴⁾

ミクロンオーダーの酸化皮膜 (scale) が形成される。酸化皮膜の厚さや構造が、引き続き行われる脱スケールに影響を与えられられているので、酸化皮膜の微細構造の観察が重要である。FIB 加工により作製した酸化皮膜の断面 TEM 像を Photo 2 (a) に示す。酸化皮膜の厚みは約 0.2 μm であり、TEM 像のみからその微細構造を確認することは難しい。特性 X 線分析による組成分析を行った結果、Photo 2 (b) に示すように皮膜は 4 層構造 (I~IV) を有することが分かる。第 I 層には Fe, Si, 第 II 層には Cr, Mn, 第 III 層には Cr, そして第 IV 層には Si が濃化していることが明確に示された。

3.3 すずめっき鋼板の断面組織⁵⁾

第 3 番目の例は層状構造を有するめっき鋼板の断面組織の観察に FIB 加工法がうまく適用された場合である。溶接管用すずめっき鋼板は、Ni めっき後連続焼鈍により Ni 拡散層を形成させた鋼板上にすずめっきを施し、さらに通電加熱により表面すず層を融点以上に加熱し (リフロー処理)、島状すずを形成させることにより製造される。Photo 3 に FIB 加工法により作製したすずめっき鋼板断面試料の TEM 像を示す。断面組織は島状の金属すず層 (Sn)、母材鋼板 (Steel)、およびそれらの界面に存在する (Fe, Ni) Sn₂ 合金層 (Alloy) から成る層状構造をもつ。さらに特性 X 線分析により Ni 拡散層の存在も確認できた。

4 おわりに

FIB 加工装置の導入により、様々な形態をもった異種物質界面の断面構造の TEM 観察が可能となった。ここで紹介した例に加えて、ミクロンオーダーの粉体試料の薄膜化、圧延ロール・軸受鋼中の炭

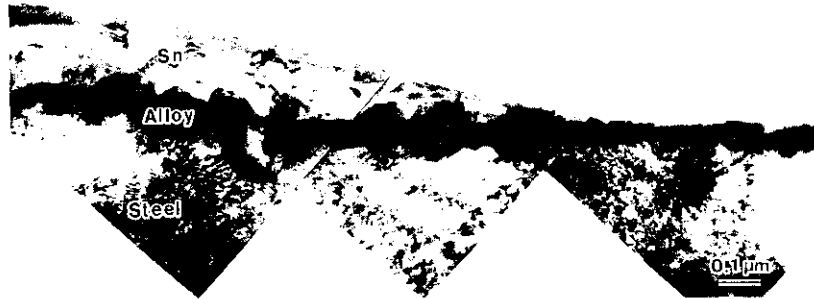


Photo 3 TEM image of the low tin plated steel sheet after flow-brightening treatment⁵⁾

化物の薄膜化、さらに多種の鉄鋼材料の特定位置の観察などに適用されている。TEM による微細構造観察および微小領域分析では、薄膜試料の質が観察結果に決定的な影響を及ぼす。良質な薄膜試料

を作製するために、FIB 加工法の適用範囲はこれまでも増して拡大していくものと期待される。

参 考 文 献

- 1) T. Ishitani, H. Hirose, and T. Kamino: Hitachi Instrument News 26th Electron Microscopy Edition, (1994), 24
- 2) 黒田光太郎, 坂 公恭: までりあ, **34**(1995)6, 769
- 3) 石川 伸, 河野雅昭, 前田千寿子, 石井和秀, 下村順一, 吉岡啓一: 日本金属学会誌, **60**(1996)5, 463
- 4) 福田國夫, 宇城 工, 佐藤 進, 太田裕樹: 鉄と鋼, **84**(1998)5, 345
- 5) 太田裕樹, 稲永章子, 吉岡啓一: 材料とプロセス, **10**(1997)3, 701
- 6) 前田千寿子, 星 亨, 松島朋裕, 下村順一, 磯部 誠, 佐藤昭一: 材料とプロセス, **8**(1995)4, 992