

# エネルギーフィルターTEMによる低合金鋼中の 微小析出物TiNの可視化

池松 陽一\*・重里 元一\*・杉山 昌章\*・進藤 大輔\*<sup>2</sup>

Visualization of Fine Precipitates TiN in Low-alloy Steel by Using Energy-filtered Transmission Electron Microscopy

Yoichi IKEMATSU, Genichi SHIGESATO, Masaaki SUGIYAMA and Daisuke SHINDO

**Synopsis :** In this paper, advantage and measurement principle of energy-filtered transmission electron microscopy (EF-TEM), which can measure the elemental distribution on local area in a material, are outlined. The energy-filtering technique by EF-TEM is applied to the visualization of fine precipitates TiN in a low-alloy steel. Through the observations of the energy-filtered images of TiN using Ti-M edge in electron energy-loss spectra, TiN in  $\alpha$ -Fe matrix is clearly observed. As a result, it is clarified that this technique is quite useful to evaluate the spatial distribution of TiN in the low-alloy steel. Furthermore, the advantage of the energy filtering technique using M edge for visualization of nano-precipitates containing transition metals such as titanium is discussed.

**Key words:** energy-filtered transmission electron microscopy; nano-precipitate; low-alloy steel; visualization.

## 1. 緒言

低合金鋼の伸びや靱性などの機械的性質はそのマイクロ組織に強く依存する。低合金鋼のマイクロ組織の形成において、微小な析出物や介在物は析出強化に利用されるばかりでなく、溶接部の熱影響部では組織微細化を促進する粒内フェライト変態の変態核として活用したり<sup>1)</sup>、あるいは粒成長を抑制するピン止め粒子に利用される<sup>2)</sup>など重要な役割を果たしている。このような析出物を利用したマイクロ組織の制御には、100 nmを超えるサイズの微小析出物ばかりでなく、数~数十 nmのいわゆるナノ析出物が利用されるケースも多い。このナノ析出物のキャラクタリゼーションでは、結晶構造や組成など個々の析出物に関する情報とともに、サイズ分布や空間分布など鋼材内部での統計的な情報が重要となっている。

透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)は、従来より鋼材のマイクロ組織の解析に用いられている。特にTEMはサイズ数十 nmの鋼中のナノ析出物の形態や結晶構造を解析する有効なツールである<sup>3)</sup>。さらに、従来の熱電子放出型の電子銃に代わり電界放射型の電子銃を搭載した電界放射型透過電子顕微鏡(Field Emission-Transmission Electron Microscope: FE-TEM)では高輝度かつ高干渉性の電子ビームを得ることができる。このFE-TEMにエネルギー分散型X線分光法(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDS)や、電子エネルギー損失分光法(Electron Energy-Loss Spectroscopy: EELS)の分析システムを搭載するこ

とにより、ナノ析出物の組成分析が可能となる<sup>4,5)</sup>。EDSは、各分析点から発生する特性X線を分析する手法であり、元素の分布状態を示す元素分布像を得ることができる。しかしながらEDSにおける元素分布像の測定では、電子線を走査する方式のため、その測定に長時間を要する。また、鋼中の微小析出物の組成分析で重要となる炭素や窒素などの所謂軽元素の分布像の測定は、検出感度の問題から通常困難を伴うケースが多い。一方、EELSでは軽元素に対する検出感度が高いことから、炭素や窒素の元素分布像の測定が可能である<sup>6)</sup>。

最近、高性能のエネルギーフィルターを搭載した透過電子顕微鏡(エネルギーフィルターTEM)が種々の先端材料のマイクロ組織の解析で応用されつつある<sup>6,7)</sup>。エネルギーフィルターTEMは、入射電子が薄膜試料を透過する際に試料との相互作用に伴い損失するエネルギー量を計測することにより、化学組成や結合状態を分析するEELSをベースにした解析手法である。このエネルギーフィルターTEMではEELS本来の電子エネルギー損失スペクトルの測定とともに、エネルギー分光された電子の中で特定のエネルギーを持つ電子を用いて結像することが可能である。よって、エネルギーフィルターTEMを用いることにより、鋼中のサイズ数~数十 nmのナノ析出物について元素分布像による可視化が可能と考えられる。これにより、低合金鋼中の微小析出物の解析で必要とされているナノ析出物の分散状態の把握が期待される。

そこで、本稿ではエネルギーフィルターを搭載した

平成18年6月9日受付 平成18年8月21日受理 (Received on June 9, 2006; Accepted on Aug. 21, 2006)

\* 新日本製鐵(株) 先端技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 293-8511)

\* 2 東北大学多元物質科学研究所 (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

TEMを用いて、低合金鋼中に存在するナノ析出物の可視化について検討を行った。さらに、得られた観察結果から、低合金鋼中のナノ析出物の解析に対するエネルギーフィルターTEMの有効性について議論を行う。

## 2. エネルギーフィルターTEMの概要<sup>8)</sup>

最近、汎用のTEM用に開発されたエネルギーフィルターは二種類に大別される。一つはTEMの鏡筒内に分光器を組み込むin-column方式と呼ばれるタイプで、オメガ型<sup>9)</sup>やCastaing-Henry型<sup>10)</sup>などのエネルギー分光器がこれにあたる。他方はTEMのカメラ室の下部に取り付けるタイプのpost-column方式であり、セクター型の分光器が一般的に用いられている<sup>11)</sup>。いずれの場合も蛍光板上あるいはモニター上に電子エネルギー損失スペクトルを映し出し、特定のエネルギー損失した電子を装置に備え付けられた専用のスリットによって選択し、電顕像や電子回折図形を観察することができる。in-column方式では記録媒体にイメージングプレートやスロースキャンCCDカメラのどちらでも利用できるのに対し、post-column方式ではスロースキャンCCDカメラのみが用いられている。両者は光学的にいくつかの相違点があるものの、基本的な原理は同一である。本研究で主に用いたin-column方式のエネルギーフィルターを搭載した装置を例に取り、エネルギーフィルターTEMの概要について説明する。Fig. 1は本研究で用いたΩ型のエネルギーフィルターを搭載したTEMの基本構成を示す模式図である。Ω型のエネルギーフィルターは、TEM本体の中間レンズと投影レンズの間に配置されており、試料を透過した電子に対して4つの扇形のマグネットを用いてエネルギー分光を行なう。このΩ型のオメガは電子線をギリシャ文字のΩ字状に曲げて分光することに由来する。Fig. 2(a)はΩ型のエネルギーフィルターのエネルギー分散を表す模式図である。試料を透過した電子は、対物レンズ、中間レンズを通過した後、エネルギーフィルター内に導入される。エネルギーフィルターの内部では、配置された4つのマグネットがそれぞれ均一な磁場を発生している。このため、エネルギーフィルター内に導入された電子は速度に応じてその軌道が変化し、エネルギー分散されることとなる。特に4つ目のマグネットを通過した電子は大きなエネルギー分散を受け、その結果、後方にFig. 2(b)に示すような電子エネルギー損失スペクトルが形成される。Ω型のエネルギーフィルターは二重収束の分光器のため、得られる電子エネルギー損失スペクトルはFig. 2(b)に示すような形状となる。この電子エネルギー損失スペクトルを形成する位置に、エネルギー選択スリットが配置されている。電子エネルギー損失スペクトルを観察した後この選択スリットを挿入し、スペクトル中からある任意のエネルギーを持つ電子を選択する。この選択され

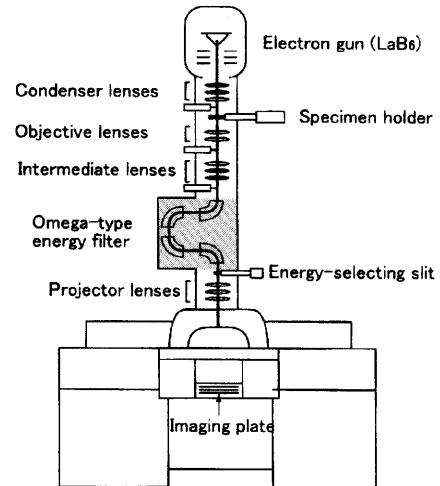


Fig. 1. Constitution of omega-type energy-filtered transmission electron microscope.

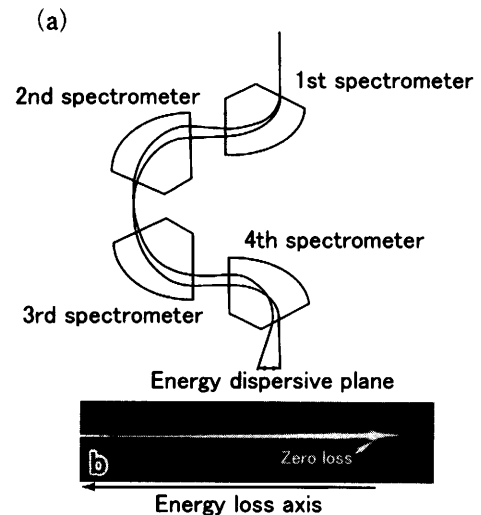


Fig. 2. Schematic figure showing energy dispersion of omega-type energy filter (a) and electron energy-loss spectrum (b).

た電子を用いて結像することにより、エネルギーフィルター像が得られる。このエネルギー選択スリットは、目的に応じてその幅や位置が可変な構造となっており、通常その幅を10~30 eV (1 eV =  $1.60 \times 10^{-19}$  J)相当に設定し、フィルター像の観察を行なう。

なお、本研究で用いたΩ型のエネルギーフィルターの詳細については、文献6)を参照されたい。

## 3. 実験方法

少量のTiを含有する低合金鋼(Fe-0.12%C-1.4%Mn: mass%)を真空溶解炉にて溶製し、圧延した後、これより15 mm×15 mm×10 mmのブロック状の試料を切り出した。電顕用の観察試料として、レプリカ試料と薄膜試料の2種類のサンプルを準備した。レプリカ試料の作製方法であるが、まず先のブロック状の試料表面を機械研磨後バフ研磨

により鏡面仕上げとした。次いで、非水溶媒系電解液（10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロライド-メチルアルコール）を用いた定電位電解エッチング法であるSPEED法により、研磨表面についてエッチングを施した。エッチング後、試料表面をエタノール溶液に浸漬し洗浄後、自然乾燥させた試料表面からブランクレプリカ法により析出物を抽出しカーボン膜に支持した。一方、薄膜試料の作製方法であるが、同じブロック上の試料から機械研磨などにより厚み70~100 $\mu\text{m}$ の試料片を作製し、専用の打ち抜き器を用いて3mm $\phi$ の円板状の試料を準備した。その後、10%過塩素酸-酢酸を用いたツイングレット方式の電解研磨法により薄膜試料を作製した。この低合金鋼の熱延条件はTiNが析出するような条件となっており、また、TiNは汎用的な析出物であることから、今回解析対象として選んだ。

微小析出物TiNの観察は東北大学多元物質科学研究所の $\Omega$ 型のエネルギーフィルターを搭載した透過電子顕微鏡（日本電子社製：JEM-2010 $\Omega$ <sup>12)</sup>、加速電圧200kV）を用いて実施した。エネルギーフィルター像の撮影には定量的な記録媒体であるイメージングプレート（富士フィルム社製：FDL-UR-V 画素サイズ25 $\mu\text{m}$  $\times$ 25 $\mu\text{m}$ ）を用いた。なお、上述の方法により作製された観察試料のうち薄膜試料については試料膜厚が100nm以下の領域における析出物を観察した。

#### 4. 実験結果と考察

Fig. 3はレプリカ法により低合金鋼から抽出されカーボン膜に支持された析出物の明視野像である。サイズ数十nmの板状と考えられるナノ析出物が多数存在することがわかる。さらにEDS分析を行なった結果、スペクトル中に窒素およびTiのピークが存在することから、これらのナノ析出物はTiNであることを確認した。次に、観察されたナノ析出物TiNから得られる電子エネルギー損失スペクトルをFig. 4(a)に示す。このスペクトルは、弾性散乱電子と透過電子からなる強度の大きいゼロロスピークのほかに、非弾性散乱電子からなる細い帯状のスペクトルが観察される。この帯状のスペクトルを良く観察すると、Aで示した領域のように信号強度が若干大きい箇所が存在する。Fig. 4(b)はこの信号強度が大きい領域Aの強度プロファイルであり、402eVおよび455eV近傍にエッジと呼ばれるピークが存在する。それぞれが示すエネルギー損失値の値からこれらのエッジはそれぞれ窒素のKエッジとTiのLエッジに対応することがわかった。次に、窒素のKエッジとTiのLエッジ近傍でエネルギーフィルター像の観察を行った。Fig. 5(a)はゼロロスピークを構成する電子を用いて結像されたTiNのフィルター像である。また、Fig. 5(b)~(e)は窒素のKエッジおよびTiのLエッジの前後で得

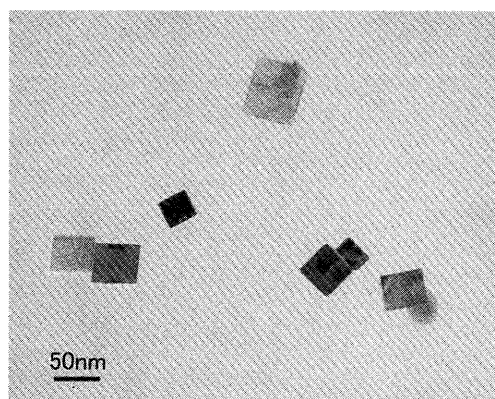


Fig. 3. Bright-field image of nano-precipitates in a low-alloy steel extracted by replica method.

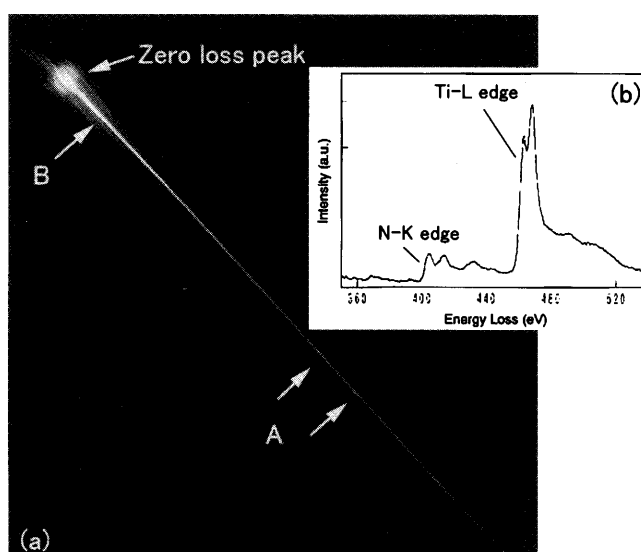


Fig. 4. Electron energy-loss spectrum (a) obtained from a nano-precipitate, and intensity profile (b) of a part of the spectrum indicated by letter A.

られたエネルギーフィルター像である。観察時に用いたエネルギー選択スリットの幅は20eV相当である。エッジ前の領域に存在する非弾性散乱電子を用いて結像したフィルター像がプレエッジ像であり、エッジを形成する非弾性散乱電子を用いて結像したフィルター像がポストエッジ像である。これらエネルギーフィルター像では、析出物であるTiNが支持膜であるカーボン膜に比較して通常の暗視野像のように明るいコントラストとして観察されている。さらに、TiのLエッジの前後で得られる2つのエネルギーフィルター像(Fig. 6(d), (e))を比較すると、ポストエッジにおけるフィルター像中のTiNは、プレエッジにおけるTiNと比較してより明るいコントラストを呈していることがわかる。次に、エッジ前後の二枚のエネルギーフィルター像を利用してjump-ratio像を求めた。このjump-ratio像は、式(1)に示したように、ポストエッジ像における各画素の信号強度( $I_{\text{post}}(x, y)$ )をプレエッジ像中の対応する各画素の信号強度( $I_{\text{pre}}(x, y)$ )で除算した組成情報となる画像( $I_j(x, y)$ )である。

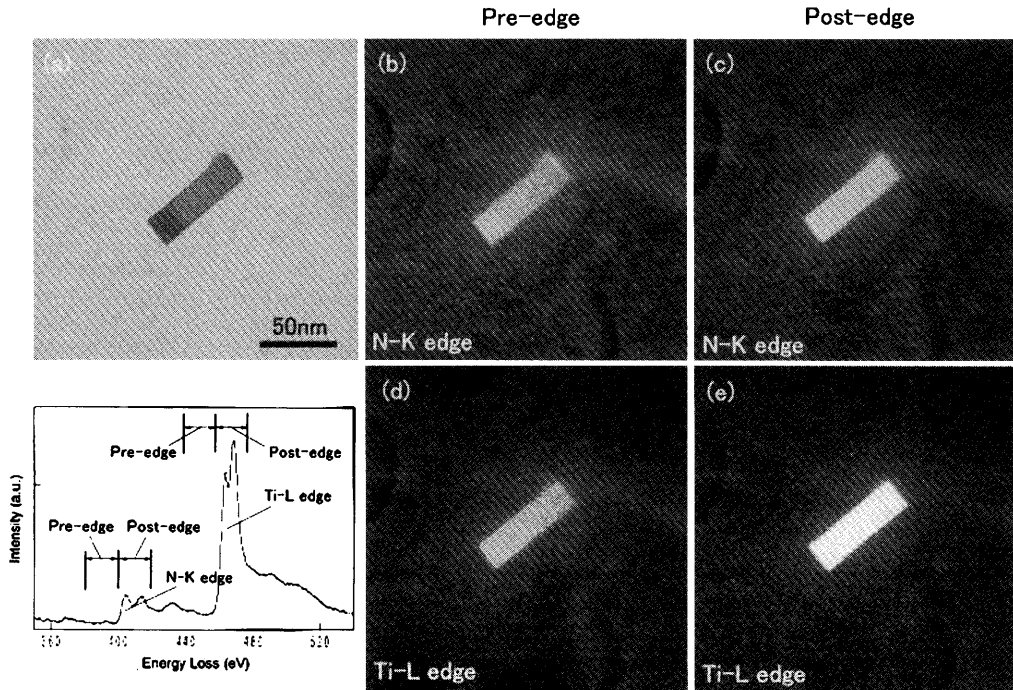


Fig. 5. Energy-filtered images of a TiN observed at around N-K edge and Ti-L edge ((a) zero-loss image, (b) pre-edge image of N-K edge, (c) post-edge image of N-K edge, (d) pre-edge image of Ti-L edge, (e) post-edge image of Ti-L edge).

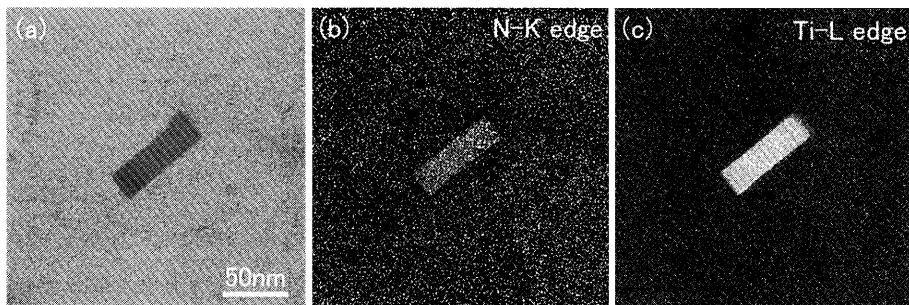


Fig. 6. Zero-loss image (a) and jump-ratio images of TiN ((b) N-K edge, (c) Ti-L edge).

$$I_s(x, y) = I_{\text{post}}(x, y) / I_{\text{pre}}(x, y) \dots \dots \dots (1)$$

Fig. 6は画像処理により得られたTiNのjump-ratio像であり、TiNが軽元素である窒素およびTiの組成情報として明瞭に可視化できることがわかる。

次に、窒素のKエッジ(402eV)やTiのLエッジ(455eV)よりも低エネルギー損失値側に存在し、比較的信号強度の大きいエッジを利用してTiNの可視化を検討した。Fig. 7はFig. 4においてBで示したゼロロスピーク近傍の電子エネルギー損失スペクトルの強度プロファイルである。強度の大きいゼロロスピークの脇にプラズモン励起に伴いエネルギーを損失した非弾性散乱電子からなるプラズモンピークが存在する。さらに、このプラズモンピークよりも高エネルギー損失値側である50eV近傍に明瞭なエッジが存在することがわかる。この50eV近傍に存在する明瞭なピークは、そのエネルギー損失値の値からTiのMエッジと判断される。

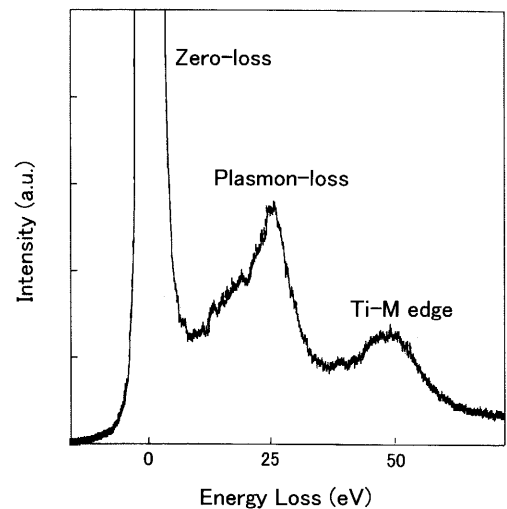


Fig. 7. Intensity profile of low-loss region in electron energy-loss spectrum of TiN, indicated by letter B in Fig. 4(a).

そこで、このTiのMエッジを利用してエネルギーフィルター像の観察を行った。Fig. 8はエネルギー選択スリットの位置をTiのMエッジに合わせて結像したフィルター像であり、TiNが明瞭に観察されていることがわかる。これまでに述べてきたように、このTi-Mエッジよりも高エネルギー損失側にある窒素のKエッジ(402 eV)やTiのLエッジ(455 eV)を利用してもFig. 8と同様のフィルター像を得ることが可能である。しかし、これらのエッジの信号強度はTi-Mエッジの信号強度に比較して2桁ほど小さく非常に微弱である。特に、膜厚が厚い観察試料では、これらのエッジにおけるフィルター像のコントラストの強度は非常に弱い。従って、膜厚が比較的厚い試料や薄膜試料におけるナノ析出物の解析では、TiNを明瞭に観察できるTiのMエッジを利用した結像法の方が有利であると考えられる。

そこで次に薄膜試料について検討を行った。Fig. 9(a)は薄膜試料で観察されたTiNのTEM像である。観察時の直接倍率は10万倍である。Fig. 9(a)より、マトリックスである $\alpha$ -Fe中に幅30 nm長さ80 nmの板状と考えられるTiNが存在することがわかる。

次にフィルター像の観察を行なった。まず、先のレプリカ試料と同様に高エネルギー損失側に存在する窒素のKエッジ(402 eV)ならびにTiのLエッジ(455 eV)を利用してフィルター像の観察を行った。エネルギー選択スリットを挿入後、電子エネルギースペクトルの位置を徐々に変化させながらフィルター像を観察した。エネルギー選択スリットの幅は20 eV相当である。その結果、これらのエッジの

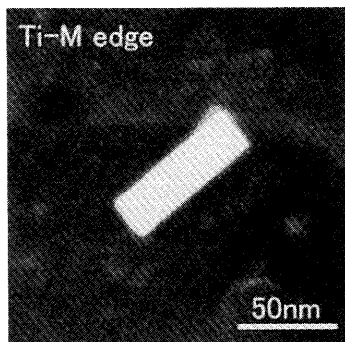


Fig. 8. Energy-filtering image of TiN using Ti-M edge.

前後でフィルター像中のTiNのコントラストが変化することが確認できたものの、その変化はわずかであり明瞭なフィルター像の観察は困難であった。これは、前述したようにこれらのエッジの信号強度が低エネルギー損失側エッジの信号強度と比較して微弱なこととともに、レプリカ試料に比較して薄膜試料では膜厚が大きいために、スペクトル自身が比較的強度の大きなバックグラウンドを伴うことにより、S/N比が小さくなることによるものと考えられた。そこで、比較的信号強度の大きな低エネルギー損失側エッジを利用して、フィルター像の観察を実施した。

Fig. 9(b)は20 eV近傍に存在するプラズモン励起によりエネルギー損失した電子を用いて結像したフィルター像(プラズモンロス像)である。プラズモンロス像は試料の膜厚を反映した像であり、膜厚が薄い領域は暗いコントラストを呈し、逆に膜厚が厚い領域は明るいコントラストとして観察される。Fig. 9(b)のプラズモンロス像において、TiN周囲のマトリックスである $\alpha$ -Feでは顕著なコントラストの変化がみられないことから、観察領域の試料膜厚はほぼ一定であると考えられる。

次に、エネルギー選択スリットの位置を50 eV近傍に存在するTi-Mエッジに合わせて結像したエネルギーフィルター像をFig. 9(c)に示す。エネルギー選択スリットの幅は10 eV相当である。Fig. 9(b)と同様に試料が存在する領域は明るく観察されることがわかる。特に微小析出物のTiNの領域は、周囲のマトリックスである $\alpha$ -Feと比較して明瞭な明るいコントラストとして観察されていることがわかる。このように、フィルター像中でTiNを明瞭に観察できるTiのMエッジを利用した結像法の方が、低合金鋼で求められている微小析出物の分布状態の計測に対して簡便かつ有利であると考えられた。そこで、このTiのMエッジを利用した微小析出物の可視化により、 $\alpha$ -Fe中に存在するTiNの分布状態を明らかにする実験を行なった。分布状態を把握するためには、一視野あたりに観察される析出物の個数をできるだけ数多くする必要がある。従って、像観察における倍率をできるだけ低倍率にしなければならない。一方、数十nmという析出物のサイズを考慮すると1万倍以上の倍率が必要であると考えられる。(像倍率が1

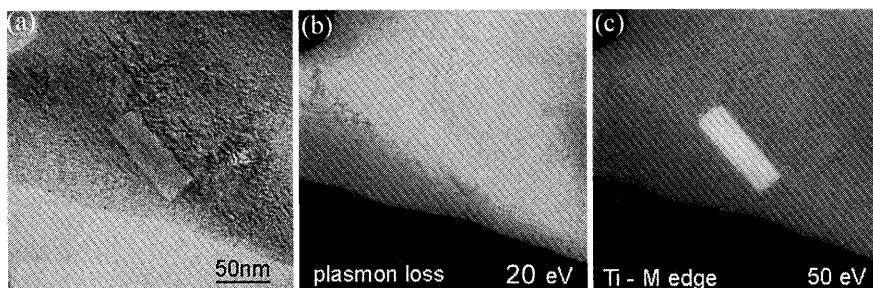


Fig. 9. Energy-filtering image of TiN in thin foil ((a) unfiltering image, (b) plasmon loss image, (c) filtering image using Ti-M edge).

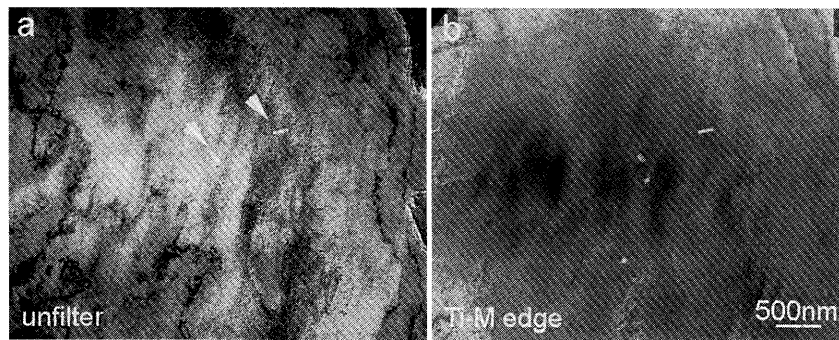


Fig. 10. Energy-filtering image using Ti-M edge ((a) unfilter, (b) filter).

Table 1. Inner-shell energies for M-shell of typical transition metals.

Atomic number	22	23	24	25	26	27	28	29
Element	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Energy (eV)	47	47	48	51	57	62	68	74

万倍の場合、50 nmのサイズの析出物は蛍光板状で0.5 mmの大きさで観察される。)今回は以上の点を考慮し、像観察における倍率を2万倍に設定し観察を行なった。

Fig.10(a)は通常のTEM像であり、マトリックスである $\alpha$ -Feの領域は多くの回折コントラストを伴っていることがわかる。Fig.10(a)中の矢印で示した箇所にFig. 9で観察されたような微小なTiNが2つ存在することがわかる。この同一視野において、Ti-Mエッジを利用して結像を行なったフィルター像をFig.10(b)に示す。この写真から、Fig.10(a)で観察されていた二つのTiNがTiのMエッジを利用することにより明瞭に観察されている様子が見える。このFig.10(b)で特筆すべき点は、この二つのTiNの他にさらに二つのTiNが観察視野中に存在する点である。すなわち、通常のTEM観察でマトリックス中に存在する回折コントラストの影響によりその存在の確認が困難な領域においても、フィルター像を観察することによりTiNの存在を明らかにすることができるという点である。以上の検討から、TiのMエッジを利用したナノ析出物の可視化法は、TiNの分散状態を解析する上で非常に有効であることがわかった。

Table 1は、低合金鋼中でナノ析出物を構成する代表的な遷移金属のMエッジのエネルギー損失値に相当するM殻の内殻エネルギーを示した表<sup>(3)</sup>である。このTable 1よりTiNを構成しているTiのMエッジのエネルギー損失値は47 eVであることがわかる。さらに、この表からTiばかりでなく、VやCrなどの他の遷移金属においても40~80 eVのエネルギー損失値の範囲でMエッジが存在する。従って、これらの遷移金属を含むナノ析出物の可視化もエネルギー選択スリットの位置や幅を適切に設定することにより、十分可能であると考えられる。

## 5. 結言

本稿では、材料の局所領域における元素分布の計測が可能なエネルギーフィルターTEMの特徴と測定原理について概説した。さらに、エネルギーフィルターTEMを用いて、Tiを少量含有する低合金鋼中の微小析出物について可視化実験を行った。低合金鋼中のTiNから得られる電子エネルギー損失分光スペクトル中のTiのMエッジを利用して結像することにより、サイズ数十nmのTiNを明瞭に可視化することができた。本研究を通して、エネルギーフィルターTEMによるナノ析出物の可視化技術は、低合金鋼で必要とされているナノ析出物の解析や分散状態の把握に威力を発揮するものと考えられた。なお、エネルギーフィルターTEMでは電子の非弾性散乱に起因したバックグラウンドの除去により、より鮮明な高分解能像や電子回折図形の観察が可能であることから、ナノ析出物の精密な構造解析への応用も期待される。

試料の提供とともに、実験結果について有益な議論をさせて頂きました新日本製鐵株式会社の植森龍治博士に感謝致します。

## 文 献

- 1) S.Ohkita, M.Wakabayashi, H.Honma, K.Matsuda and S.Matsuda: *Seitetsu Kenkyu*, **9** (1987), 327.
- 2) H.Mabuchi and S.Aihara: *Materia Jpn.*, **34** (1995), 301.
- 3) P.B.Hirsch, A.Howie, R.B.Nicholson, D.W.Pashley and M.J.Whelan: *Electron Microscopy of Thin Crystals*. Butterworths, London, (1965), 1.
- 4) 丸山直紀, 植森龍治, 森川博文: 新日鐵技報, **6** (1996), 359.
- 5) 杉山昌章: 材料の科学と工学, **40** (2003), 232.
- 6) 進藤大輔, 及川哲夫: 材料評価のための分析電子顕微鏡法, 共立出版, 東京, (1999), 85.
- 7) L.Reimer, (Ed.): *Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy*, Springer, (1995), 1.
- 8) Y.Ikematsu and D.Shindo: *Materia Jpn.*, **40** (2001), 731.
- 9) G.Zanchi, J.Ph.Perez and J.Sevely: *Microscopie Electronique a Haute Tension* (Proc. 4th Int. Conf. For HVEM), Toulouse, (1975), 55.
- 10) R.Castaing and L.Henry: *C. R. Acad. Sci. Paris*, **B255** (1962), 76.
- 11) O.L.Krivanek, A.J.Gubbens and N.Dellby: *Microsc. Microanal. Microstruct.*, **2** (1991), 315.
- 12) D.Shindo, Y.Ikematsu and Y.Murakami: *JEOL News*, **35** (2000), 10.
- 13) R.F.Egerton: *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 2nd ed., Plenum Press, (1996), 434.