

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月24日現在

機関番号：17102  
 研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2010～2012  
 課題番号：22360267  
 研究課題名（和文） 規則化・相分離過程における3次元ドメイン構造の形成と時間発展  
 研究課題名（英文） Formation and time-evolution of three dimensional domains due to ordering and phase separation  
 研究代表者  
 松村 晶（MATSUMURA SYO）  
 九州大学・工学研究院・教授  
 研究者番号：60150520

## 研究成果の概要（和文）：

透過電子顕微鏡を用いた電子線トモグラフィーで、合金の原子規則化・相分離現象によって形成される3次元のマイクロ組織の形態を実験的に明らかにする手法を発展させ、速度論に基づく計算機実験とも併せてFe-Al-Ni合金とNi-Al-Ti合金の組織形成と時間発展の解析に応用した。2相の体積分率の時間発展が初めて実験的に明らかにされるとともに、分析電子顕微鏡と組み合わせることで、局所的な組成分析の可能性を拓くことに成功した。

## 研究成果の概要（英文）：

Electron tomography based on transmission electron microscopy has been developed for study of 3-dimensional morphology due to ordering and phase separation in crystalline alloys, and it has been applied to formation and time-evolution of two-phase morphology in Fe-Al-Ni and Ni-Al-Ti ordering alloys. This method enables us to discuss the time-evolution of phase separation in terms of temporal change in volume fraction of the two phases, and to analyze local atomic composition in an embedded second phase in the matrix phase.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
2011年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2012年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：材料物性学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：電子線トモグラフィー、Ni-基規則合金、Fe-基規則合金、Phase-Field法

## 1. 研究開始当初の背景

合金の熱処理に伴う相分離や規則化による組織形成と時間発展は、材料科学の基礎的であつ重要な課題として古くから広範な研究がなされている。透過電子顕微鏡（TEM）はこのような相変態に伴うドメイン組織の形成と発展過程を実験的に明らかにする有力な手法として広く用いられているが、通常の観察では3次元の立体構造を2次元像に

投影するため、実際の3次元形態に関する理解が十分に進んでいるとは言い難い。近年、試料の様々な方位から観察したTEM像を演算処理することによってその3次元構造を構築する電子線トモグラフィーが、材料科学分野においても活用されているが、その多くは密度の違いによって生ずる質量コントラストの像に基づいており、その応用範囲はナノ粒子やポーラス材料などの外形

や半導体デバイスの内部構造の解析などに限定されている。申請者は、先の科研費基盤研究(B)において、暗視野像での回折コントラストに基づく電子線トモグラフィーの可能性を追究し、Ni-Mo合金の規則ドメインの3次元可視化に成功した。この成果は、密度(組成)差によらずに結晶方位の違いによるコントラストでもって3次元のドメイン組織を明らかにした初めてのものであり、結晶性材料の相変態や格子欠陥の組織解析の新たな可能性を拓くものである。事実、この研究の成果を基に、転位の3次元ネットワークの詳細な解析がその後に進められるようになった。しかしながら、TEM暗視野像による電子線トモグラフィーには克服すべき本質的な課題が残されており、これまでの研究では必ずしも系統的な組織解析まで至っていない。特定の回折波による暗視野像傾斜シリーズを取得するには、試料傾斜軸をその回折波を励起する結晶面に垂直な軸と完全に一致させる必要があるが、通常のTEM試料ホルダーではそのような機能がなく、上述のような成功例を得るには運を天に任せざるを得なかった。

一方、相変態理論においては、規則度パラメーターをベクトル化することによって規則化に伴う結晶対称性の変化も考慮することを可能にし、それらの時間依存のGinzburg-Landau (TDGL) 方程式として規則化・相分離速度方程式の導出に成功した。この方程式によれば、いわゆるPhase-Field法と同様な取扱で、規則構造に特徴的なドメインの3次元形態とその時間発展を理論的にシミュレーションすることが可能になっている。

## 2. 研究の目的

本研究では、このような研究現状を背景にして、まず透過電子顕微鏡を用いた電子線トモグラフィーによる3次元の相分離・規則化組織を解析する有効な実験手法を発展させ、2段階熱処理によって微細で複雑な相分離組織を呈するFe-Al-Ni合金とNi-Al-Ti合金の組織解析に応用することを目的とした。同時にTDGL方程式に基づく相変態速度論による解析も平行して行い、組織学的観点からも2段階熱処理による相分離・規則化過程を検討した。

## 3. 研究の方法

本研究では(1)相分離によって形成される3次元組織を電子線トモグラフィーによって解析する実験、(2)局所的な規則度と組成のカップリングを考慮したTDGL速度方程式に基づく規則化・相分離組織の時間発展に関する計算機実験、の2項目を研究の柱とした。

- (1) 3次元相分離組織の電子線トモグラフィーによる解析  
結晶性試料の結晶方位あるいは回折条件

を制御して電子線トモグラフィー傾斜観察を可能にするため、3軸方位調整機能を有する電子顕微鏡試料ホルダーを新たに開発・製作した。この新規ホルダーを応用して以下の2種類の合金の組織解析を進めた。

### ① Fe-Ni-Al合金

溶体化処理後のFe-10.3Ni-14.3Al(at.%)合金に、2段階熱処理(1173 K×24 h → 973 K×0.75 h, 12 h, 24 h, 96 h)を施し、A2/B2相組織を有する4種類の試料を作製した。TEM観察時の磁性の影響を低減するため、集束イオンビーム(FIB)マイクロサンプリング法で微小薄膜試料を作製した。高角度環状暗視野走査透過法(HAADF-STEM)を用いて±60° ~ ±70°の傾斜範囲にわたって2°刻みで連続傾斜像を取得し、逐次反復再構成法(SIRT)で3次元再構成した。

### ② Ni-Al-Ti合金

溶体化処理後のNi-8.5Al-5.4Ti(at.%)合金に、2段階熱処理(940 °C×0.75 h → 750 °C×48 h以上)を施し、γ/γ'二相組織を形成させた。本合金においては、Tiがγ'相に偏って存在することに着目し、電子エネルギー損失分光法(EELS)を用いてTiマップを±64° ~ ±68°の傾斜範囲にわたって4°刻みで取得し、これを連続傾斜像としてSIRTで3次元再構成した。

- (2) TDGL速度方程式に基づく規則化・相分離組織の時間発展に関する計算機実験

#### ① 定式化

B2及びD0<sub>3</sub>型規則化と相分離を記述する時間依存のGinzburg-Landau(TDGL)方程式を適用した。方程式は3種類の規則度パラメーターξ, η, ζとA<sub>3+c</sub>B<sub>1-c</sub>と定義される組成パラメーターεの時間発展の形式で表した。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \xi}{\partial t} &= -L_1(T) \frac{\delta \Phi}{\delta \xi} \\ &= L_1 A_0 \left\{ Y^2 \xi - 2Y \xi \eta - \xi (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \right\} + L_1 \nu \nabla^2 \xi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta}{\partial t} &= -L_2(T) \frac{\delta \Phi}{\delta \eta} \\ &= L_2 A_0 \left\{ Y^2 \eta - Y (\xi^2 - \zeta^2) - \eta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \right\} + L_2 \mu \nabla^2 \eta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \zeta}{\partial t} &= -L_1(T) \frac{\delta \Phi}{\delta \zeta} \\ &= L_1 A_0 \left\{ -Y^2 \zeta + 2Y \zeta \eta - \zeta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \right\} + L_1 \nu \nabla^2 \zeta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} &= M(T) \nabla^2 \frac{\delta \Phi}{\delta \varepsilon} \\ &= M A_0 \nabla^2 \left[ b \varepsilon + \left\{ (\xi^2 - \zeta^2) \eta - (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) Y \right\} \frac{\partial Y}{\partial \varepsilon} \right] \\ &\quad - M \omega \nabla^4 \varepsilon \end{aligned}$$

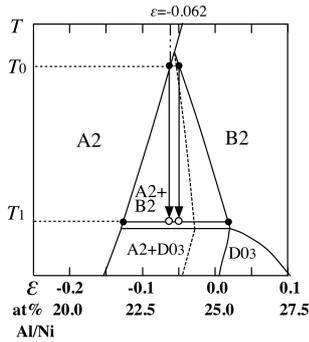


図1: Fe-Al系合金のモデル平衡状態図。白丸と黒丸はシミュレーションで想定された熱処理を表す。また、点線はスピノダル線を示す。

ここで、 $\Phi$  は熱力学ポテンシャルであり、平均場のバルク自由エネルギー項と平均場界面エネルギー項からなっている。

#### ②シミュレーション

120×120×120の立方メッシュで、周期境界条件を課して行った。平均場自由エネルギーの式から作成した図1のモデル平衡状態図をもとに熱処理を仮定した。平均組成は、 $\epsilon = -0.062$ とした。まず温度  $T = T_0$  での A2+B2 の2相領域での平衡規則度と平衡組成を持つ球状の B2 ドメインをグリッドの中心につくり、残りを同じく平衡組成を持つ A2 領域とした。この温度で 1500step 程度の計算を行い、界面を滑らかな状態にしたものを初期状態とした。その後  $T = T_1$  に急冷した後の等温時効を想定したシミュレーションを行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 3次元相分離組織の電子線トモグラフィーによる解析

① 既設のオメガ型電子エネルギーフィルターを装着した日本電子社製透過電子顕微鏡 (JEM-3200FSK) 用に、3軸で試料結晶方位調整が可能な電子顕微鏡用試料観察ホルダーの開発を進めた。傾斜軸 (x 軸) に垂直な y, z 軸を中心にそれぞれ ±7 度、±5 度の範囲で試料方位を調節する機能を有する試料ホルダーを設計して製作した(図2)。このとき、x 軸傾斜範囲が ±70 度以上を当初目標としたが、対物レンズ周



図2: 本研究で設計・製作した、3軸試料方位調整機能を有する電子顕微鏡ホルダー。JEM-3200FSK型TEMでは、ホルダー一軸を中心に360°全方位回転が可能。

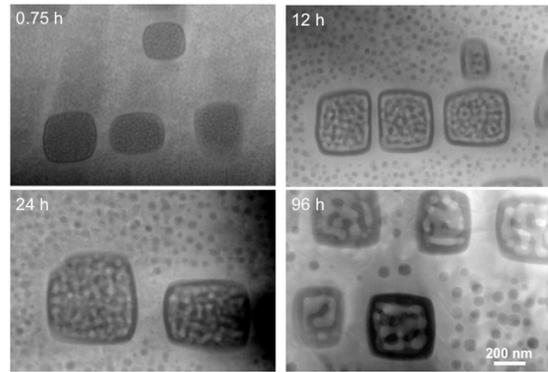


図3: 1173Kでの熱処理に伴う相分離組織の発達。Fe-10.3Ni-14.3Al合金。

辺の構造を詳細に調査した結果、x 軸傾斜について物理的な制限が生ずるのを避けることができ試料の 360° 全方位回転が可能となった。

- ② Fe-Al-Ni 合金の相分離組織の3次元解析については、まず本試料が強磁性体であり、試料体積を少なくして安定した傾斜シリーズを得るために、微小薄片としてメッシュで固定する手法を確立した。さらに、規則格子反射による TEM 暗視野、STEM 明視野、STEM 暗視野、HAADF-STEM 暗視野での像コントラストを比較したところ、本系では HAADF-STEM 暗視野で十分なコントラストが得られることが判明した。1173Kでの焼鈍による組織変化を図3に示す。
- ③ 試料傾斜シリーズから3次元再構成像を作成したところ(図4)、0.75 h 熱処理材では相分離 A2 相が B2 初期析出相内部に均一に存在しており、その形状は部分的に連結した不定形となっていた。さらに焼鈍すると、A2 相は連結しながら成長していき、迷路のような形状になった。B2 初期析出相との界面を減少させているように見えることから、界面エネルギーの

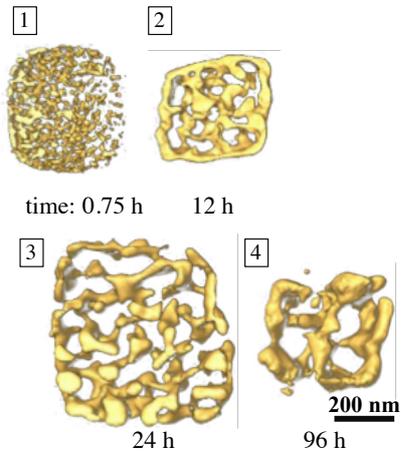


図4: B2 初期析出相内での相分離によって形成された A2 相と B2 相の境界面。Fe-10.3Ni-14.3Al合金

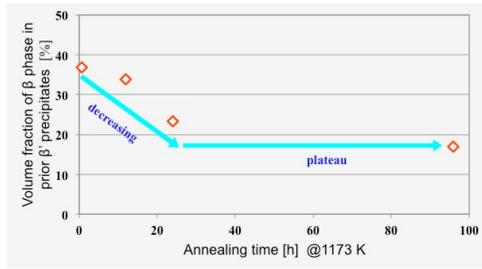


図 5 : B2 初期析出相内での相分離によって形成された A2 相の体積分率。

減少が組織変化を支配する駆動力の 1 つであると推測される。

- ④ 図 4 に示した 3 次元再構築の結果から A2 相/B2 相の体積率を求めたところ、焼鈍とともに A2 相の割合が減少していき 24 h 以後で一定となった (図 5)。このことは、B2 初期析出相の中だけの閉じた系として相分離が進んでいるのではなく、周りの A2 母相との間で原子の拡散が起きていることを示唆している。
- ⑤ 一方、A2 母相中には図 6 に見られるように球状の B2 相が析出し、その直径は時間に対して 1/3 乗則に従って成長した。3 次元再構築像から求めた析出相の体積分率は図 7 に示すように、24 h まで増加してその後は一定となった。
- ⑥ 図 8 に示すように、3 次元再構築像から求めた電子線投影方向の 2 相の体積分率を考慮して特性 X 線のライン強度プロファイルを解析することにより、母相に埋もれた析出相の組成分析が可能であることが示された。

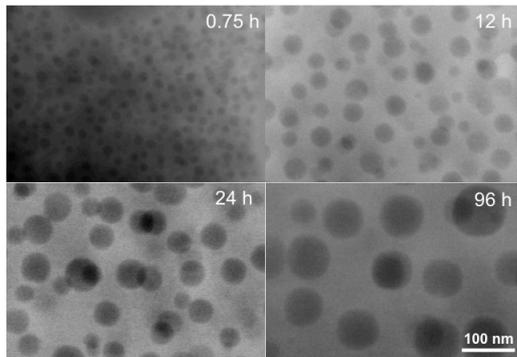


図 6 : 1173K での熱処理に伴う A2 母相中の B2 相の析出。

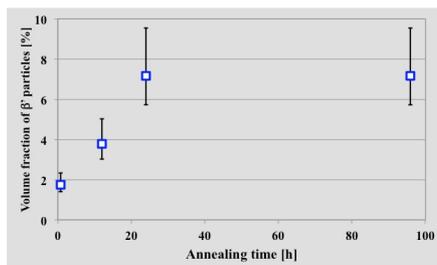


図 7 : A2 母相内に析出した B2 相の体積分率。

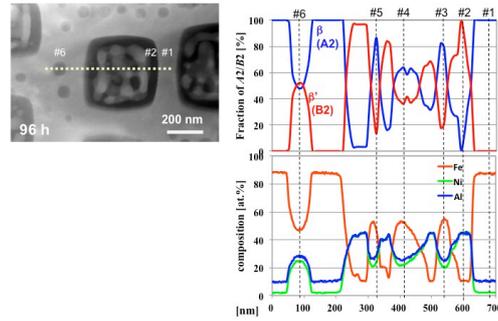


図 8 : XEDS による局所合金濃度 (投影方向の平均濃度) ラインプロファイル (下) と 3 次元再構成像から見積もった A2, B2 両相の体積分率。両者から成分解析することで、両相の合金組成が見積もられる。

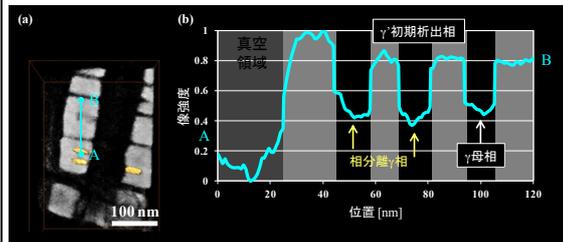


図 9 : Ni-Al-Ti 合金における  $\gamma/\gamma'$  二相組織の 3 次元再構成像(a)と、再構成演算の影響を考慮して補正した Ti 濃度プロファイル(b)。

- ⑦ 図 9(a)は、連続傾斜 EELS-Ti マップから得た 3 次元再構成像であり、 $\gamma'$  初期析出相が白色、その内部で相分離した  $\gamma$  相が黄色で表示されている。傾斜時の実効的試料厚さの増加による影響を抑えるために、超高压電子顕微鏡 (加速電圧 800 kV) を用いた。3 次元再構成像は本合金の特徴的な組織形態を捉えており、超高压電子顕微鏡の有用性が示された。
- ⑧ EELS-Ti マップを基にした 3 次元画像強度は、空間的な Ti 分布を反映していると考えられる。しかし、3 次元画像強度は、連続傾斜像の取得条件、使用する 3 次元再構成法などによって大きく変化する。そこで、再構成の過程が 3 次元画像強度に与える影響を詳細に検討した上で、空間的な Ti 分布を定量評価した。図 9(b)に、検討結果を踏まえて補正した 3 次元再構成像の強度プロファイルを示す。グラフより、 $\gamma$  母相、 $\gamma'$  初期析出相および相分離  $\gamma$  相における Ti 濃度比が、1 : 2.5 : 1 であることが明らかとなった。

(2) TDGL 速度方程式に基づく規則化・相分離組織の時間発展に関する計算機実験

- ① 連立した TDGL 速度方程式を数値的に解いて得られた、初期 B2 析出粒子内の A2 相領域の形成と時間発展の結果を図 10 に示す。ここでは、A2 と B2 相の相

- 界面を3次元表示している。
- ② 図10では、初期段階の5kステップで、界面の細かい構造が見られる。しかし、10kステップではなめらかで緩やかなカーブを描いており、その後に界面の形態は時間とともに不規則にいびつに変化している。この原因は、A2相が曲率の高い界面部分に析出し、周辺の規則度が上昇したためであることが解析より判明した。このような2相の界面形態の変化は、図4に示したFe-Ni-Al合金での実験で得られた結果と相応しており、理論計算から界面形態の時間変化の原因が明らかになった。
- ③ 計算結果において、局所濃度の変化を調べたところ、B2ドメイン内の規則化が時間とともに進むにつれて、鉄原子がA2母相との境界もしくは母相に向かって移動することが示された。この結果は、初期B2ドメイン内での相分離によって一旦析出したA2相領域が、時間とともに減少することを導く。このような挙動も、図5に示したように、実験でも確認されており、焼鈍によって進行する規則化が元素再分配の駆動力であることが明らかとなった。

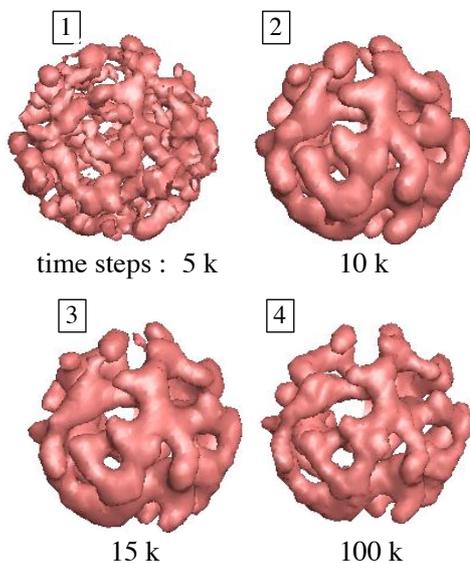


図10：初期B2ドメイン内部で相分離したA2相とB2相の境界面の3次元構造と時間発展。

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5件)

- ① 波多 聰, 光原昌寿, 田中将己, 宮崎裕也, 池田賢一, 金子賢治, 中島英治, 東田賢二, 松村 晶, 電子線トモグラフィによる格子欠陥の3次元可視化, *まてりあ*, **49**, 274-279, (2010), 査読有.  
URL:  
<http://www.jim.or.jp/journal/m/49/06/index.html>
- ② S. Hata, H. Miyazaki, S. Miyazaki, M. Mitsuhara, M. Tanaka, K. Kaneko, K. Higashida, K. Ikeda, H. Nakashima, S. Matsumura, J.S. Barnard, J.H. Sharp, P.A. Midgley, High-angle triple-axis specimen holder for three-dimensional diffraction contrast imaging in transmission electron microscopy, *Ultramicroscopy*, **111**, 1168-1175, (2011), 査読有.  
DOI: 10.1016/j.ultramic.2011.03.021
- ③ R. Oguma, S. Matsumura, T. Eguchi, mesoscopic TDGL model for formation of domain structure in D0<sub>19</sub> type ordering, *Solid State Phenomena*, **172-174**, 602-607, (2011), 査読有.  
DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.172-174.602
- ④ R. Oguma, S. Matsumura, M. Doi, S. Hata, K. Ogata, Simulations of structure formation in B2 type ordering with two step phase separation in Fe-Ni-Al alloys, *AIP Conference Proceedings*, **1518**, 703-709, (2012) 査読有.  
URL:<http://link.aip.org/link/doi/10.1063/1.4794662>
- ⑤ R. Oguma, S. Matsumura, M. Doi, S. Hata, K. Ogata, Application of TDGL model to B2 type Ordering with two step phase separation in Fe-Ni-Al alloys, MRS online proceedings, **1518**, 703-709, (2013) 査読有.  
URL:  
<http://dx.doi.org/10.1557/opl.2013.456>

[学会発表] (計 15件)

- ① S. Hata, M. Mitsuhara, M. Tanaka, K. Kaneko, K. Higashida, K. Ikeda, H. Nakashima, T. Daio, S. Matsumura, Development of 3D TEM imaging techniques using diffraction contrast, *17th International Microscopy Congress*

- (IMC17), 2010.09.22. Rio de Janeiro, Brazil.
- ② S. Hata, M. Mitsuhashi, T. Kawai, K. Ogata, K. Ikeda, H. Nakashima, M. Nishida, S. Matsumura, T. Daio, M. Doi, H. Miyazaki, Three-dimensional microstructural observation in crystalline materials by transmission electron microscopy, *MRS 2010 Fall Meeting*, 2010.12.02., Boston, USA.
- ③ S. Hata, S. Matsumura, High-angle triple-axis specimen holders developed for electron tomography, International Conference on Electron Nanoscopy & XXXII Annual Meeting of EMSI, 2011.07.07. Hyderabad, India.
- ④ S. Hata, S. Matsumura, N. Kuwano, Quantitative microstructural analysis in metallic materials using electron tomography, *12th KIM/JIM joint Symposium Electron Microscopy for Materials Science*, 2011.11.06., Okinawa, Japan.
- ⑤ S. Matsumura, K. Ogata, S. Hata, M. Doi, H. Nakashima, Three-dimensional morphology due to phase separation in an Fe-Ni-Al alloy studied by STEM tomography, *First International Conference on 3D Materials Science*, 2012.07.11.
- ⑥ R. Oguma, S. Matsumura, M. Doi, S. Hata, K. Ogata, Application of TDGL model to B2 type ordering with two step phase separation in Fe-Ni-Al alloys, *MMM 2012-Sixth International Conference on Multiscale Materials Modeling*, 2012.10.15., Singapore
- ⑦ R. Oguma, S. Matsumura, M. Doi, S. Hata, K. Ogata, Simulations of structure formation in B2 type ordering with two step phase separation in Fe-Ni-Al alloys, *The 4th International Symposium on Slow Dynamics in Complex Systems*, 2012.12.06., Sendai, Japan.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松村 晶 (MATSUMURA SYO)  
九州大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号： 60150520

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

波多 聡 (HATA SATOSHI)  
九州大学・大学院総合理工学研究院・准教授

研究者番号： 60264107

安田 和弘 (YASUDA KAZUHIRO)  
九州大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号： 80253491

椎山 謙一 (SHIYAMA KENICHI)  
九州大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号： 30243900

土井 稔 (DOI MINORU)  
愛知工業大学・工学部・教授  
研究者番号： 60135308