

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04623

研究課題名（和文）転位への溶質原子偏析メカニズムの解明

研究課題名（英文）Elucidation of mechanism of segregation of solute atom to dislocations

研究代表者

井上 耕治（Inoue, Koji）

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：50344718

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：3次元アトムプローブを用いて、刃状転位やらせん転位における溶質原子の3次元分布を観察した。転位への溶質原子の偏析を効率よく観察するために、新しい試料作製法を開発した。測定試料は集束イオンビーム加工装置（FIB）で加工するが、FIBに具備する走査電子顕微鏡では転位観察は困難である。そのため、FIBによって針試料を作製してから透過型電子顕微鏡観察を行い、針試料内での転位線の位置を確認し、再度追加工を行い、針先端に転位を含む試料を作製し、転位における溶質原子の3次元元素分布を得た。この手法は転位に限らず、さまざまな格子欠陥に適用できるため、派生効果でボイド周囲の偏析についても明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

構造材料でもっとも重要な鉄鋼材料において、Cの分布は機械的特性に大きな影響を与えるため、その詳細を理解することは、今後の材料開発にとって重要である。Cは軽元素であるため従来の手法では検出しにくく、今回、原子1個1個を3次元実空間で見ることのできる3次元アトムプローブを用い、さらに試料作製方法を工夫することで、転位などの特定部位のCの分布について明らかにした。今回開発した手法は転位に限らず、さまざまな格子欠陥に適用できる。さらに、鉄鋼材料以外の材料への適用も可能である。そのため、一例としてタンゲステン中のボイド周囲の核変換元素の偏析についても適応し、この手法の有効性を示した。

研究成果の概要（英文）：Three-dimensional distribution of solute atoms in edge and screw dislocations was observed by atom probe tomography. A new sample preparation method was developed to efficiently observe the segregation of solute atoms to dislocations. The measurement samples were fabricated using a focused ion beam (FIB) apparatus, but it is difficult to observe dislocations using the scanning electron microscope equipped with the FIB. Therefore, a needle sample was prepared using the FIB and then observed by transmission electron microscope to confirm the position of the dislocations in the needle sample, and additional FIB processing was performed again. A sample containing dislocations at the needle tip was prepared, and the three-dimensional elemental distribution of solute atoms at the dislocation was obtained. Since this method can be applied not only to dislocations but also to various kinds of crystal lattice defects, the segregation around voids was also clarified.

研究分野：材料分析

キーワード：アトムプローブ

### 1. 研究開始当初の背景

材料強化の基本は、塑性変形を担う転位の運動をいかにして阻害するかにある。そのため、転位運動が阻害されるメカニズムを理解し制御することが材料開発の肝である。そのメカニズムにはいくつかの種類が存在する。析出物が転位の運動を阻害する場合は析出強化、転位自身が阻害する場合は転位(加工)強化、溶質原子が阻害する場合は固溶強化である。析出強化は析出物による転位のピンニングであり、転位強化は転位同士との切り合いで生じる不動転位による運動の阻害である。これらは透過型電子顕微鏡(TEM)によって観察可能であるため、多くの研究が行われている。固溶強化は、転位への溶質原子の偏析もしくは転位近傍への溶質原子の濃化であり、エネルギー分散型 X 線分光器(EDX)を具備した TEM などにより転位への溶質原子の偏析自体は確認されている。しかし、TEM-EDX では溶質原子の検出限界濃度が高いことから、TEM-EDX は高濃度での偏析の場合にのみ検出可能であり、適用可能な材料系が限定される。また TEM-EDX では、軽元素の検出に問題があるため、工業的に最も重要な鉄鋼材料における転位近傍の炭素(C)の分布に適用することは困難である。

転位への溶質原子の偏析メカニズムは、教科書では転位芯周辺と溶質原子周辺の弾性応力場が相互作用することを想定したものである。例えば鉄鋼材料で重要な Fe 中の刃状転位近傍における C の分布は、教科書には、(Fe 中の C は格子間原子であるので)弾性応力場との相互作用の観点から余分な格子面の反対側を中心に縦長に存在すると書かれている。実際の実空間でそれを確かめるのは容易ではない。転位と C との相互作用については、弾性応力場との相互作用以外にも化学的相互作用が考えられるが、その場合は弾性応力場とは 90° 向きが回転した方向に C が分布するという報告もあり、実際に C 分布を見ることは偏析メカニズムを考える上で重要である

### 2. 研究の目的

本研究では、転位線近傍での溶質原子の分布を見るために、3次元アトムプローブを用いた(APT)。APT は、針状試料において電界蒸発により原子を1層毎に剥ぎ取る測定手法から、本質的に3次元の原子の位置情報を有している。しかも、APT は非常に高い元素識別能力を有している。さらに、軽元素まで検出可能であり、TEM-EDX よりも検出下限濃度が低いという特徴を有する。しかし、APT の測定領域は、針の直径が最大でも 100nm 程度であり、針の長手方向にもたかだか数百 nm 程度の領域であり、その狭い針状領域の中に転位を含める必要がある。APT 用針試料は最近では集束イオンビーム(FIB)加工装置を用いて作製する。しかし、FIB に具備する走査電子顕微鏡(SEM)では転位線は見えないため、意図的に転位線を含めるように加工することは困難である。また転位線密度にもよるが、よほどの高密度でないかぎり、適当にサンプリングして、針試料を作製しても、針先端に転位線が含まれる確率は低い。そこで、FIB 加工と TEM 観察を組み合わせることで、転位を針先へ含めることができるような新しい試料作製法を開発し、転位線近傍の元素分布を APT で観察した。この開発した手法は転位に限らず、さまざまな格子欠陥に適用できるため、転位以外の格子欠陥例えばボイド周囲の偏析についても観察を行った。

### 3. 研究の方法

APT では強い電界を針試料に印加することで、原子1つ1つを剥ぎ取っていく手法であり、電界応力によって針試料が破壊する。そのため、APT では、見たい格子欠陥(この場合は転位)が針先の数百 nm の領域に含まれる針試料を作製する必要がある。そこで、転位を針先へ含めるための試料作製方法の開発を行った。試料作製例を図1に示す。図1(a)を見てわかるように、FIB 加工ままでは、針先から深さ 1μm の領域に転位が含まれていない。FIB で追加工することで、転位を針先に追い込み(図1(b))、最終的に針先数百 nm の領域に転位が含まれるような針試料を作製できる(図1(c))。また、TEM 観察時に FIB のガリウム(Ga)イオンによるダメージの影響が大きいこともわかり、低加速アルゴンイオンミリングを施すことで針先の Ga イオンによるダメージ領域を除去できることもわかった。この技術を用い

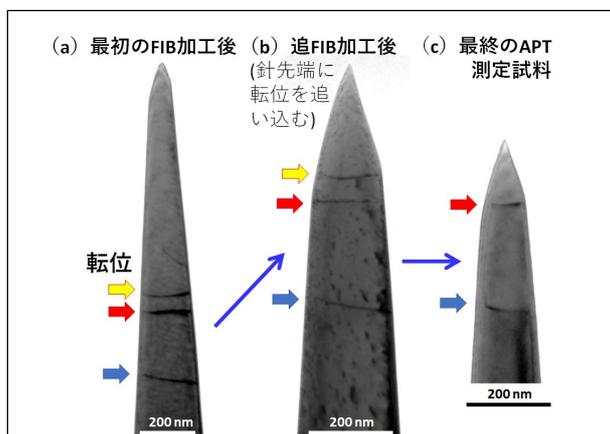


図1. 針先へ転位を入れる試料作製の様子(TEM像)。(a)FIB加工後に針の根本付近に転位を確認。(b)FIBで追加工し、転位を針先端に持ってくる。(c)最終の APT 測定試料。

て鉄鋼材料中の転位が針先に含むような試料を作製し、APT 測定を行った。また転位以外の格子欠陥へもこの手法を適用した。

#### 4. 研究成果

図2に鉄鋼材料において、TEM を用いて針試料の組織観察を行い、さらにTEM 観察した試料そのものを APT 分析したものを示す。APT での観察領域は針全体ではなく、針の中央部近辺のみである。TEM 像と APT による C のアトムマップを比較すると、TEM で見える転位線の部分と APT で得られた C マップ上で C が線状に濃化している部分が一致していることがわかる。これは、転位線の部分に C が偏析していることを示している。この転位はらせん転位であり、転位への C の偏析濃度は低く、C の分布の異方性に関して議論できるほどの濃度ではなかった。

図3に刃状転位線の列からなる小傾角粒界のアトムマップを示す。C が偏析した刃状転位線列は面内にあり、面内での C 分布を見るとほぼ等間隔で線状分布（C が偏析した刃状転位線）が並んでいることがわかる。この転位線列のなかから、比較的直線的な転位線に注目して、面内方向と面に垂直な方向における C の1次元濃度分布を図4に示す。面内方向の1次元濃度プロファイルと面に垂直方向の濃度プロファイルで大きな違いは見られなかった。APT の分解能は針の長手方向と長手方向に垂直な方向で異なるが、C の分布の幅よりもかなり小さいことが予想されるため、それを考慮しても、大きな方向依存性は見られない。他にも、APT 特有の元素による電界蒸発の違いの影響もあるので、簡単に結論つけることは難しいが転位線周囲の C の分布は等方的に近いと考えられる。弾性応力場との相互作用以外にも化学的相互作用についても考慮する必要があることを示唆しているのかもしれない。

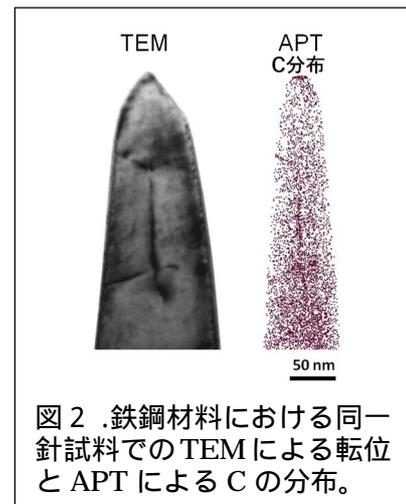


図2. 鉄鋼材料における同一針試料での TEM による転位と APT による C の分布。

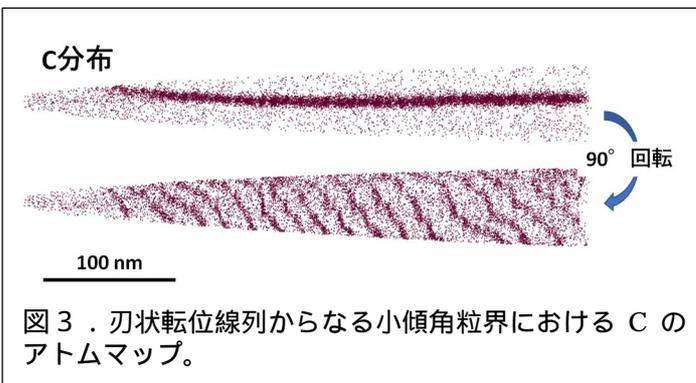


図3. 刃状転位線列からなる小傾角粒界における C のアトムマップ。

派生効果として、図5には、今回開発した手法を用いて、タンゲステン(W)中のボイドについて観察した結果を示す。高速実験炉「常陽」で中性子照射された W 試料の同一視野における TEM 像と核変換で生じたレニウム(Re)のアトムマップを示す。TEM 像では粒内に高密度でナノスケールのボイドが観察された。一方、APT では粒内に多数のナノスケールの Re クラスターが観察された。同一視野領域で両者を比較すると TEM におけるボイドと APT における Re クラスターは完全に1対1対応してい

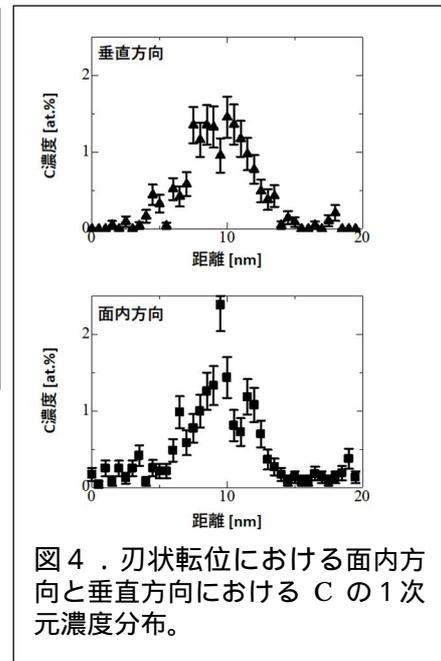


図4. 刃状転位における面内方向と垂直方向における C の1次元濃度分布。

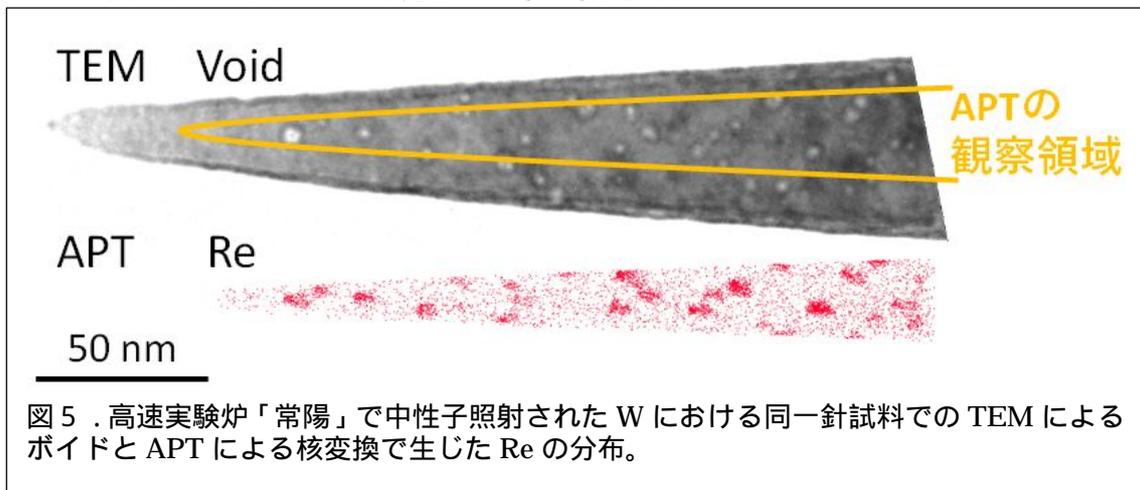


図5. 高速実験炉「常陽」で中性子照射された W における同一針試料での TEM によるボイドと APT による核変換で生じた Re の分布。

た。またポイドと Re クラスターのサイズ分布も一致した。このことは、高速実験炉「常陽」で照射された W 試料では、核変換で生じた Re でデコレートされたポイドが生成していることを示しており、さらにポイドの存在しない Re クラスターや Re でデコレートされていないポイドは存在しないことも示している。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yicheng ZHANG, Koji INOUE, Tatsuya TOKUNAGA, Manabu ISHIMARU, Hidenori ERA	4. 巻 63
2. 論文標題 Investigation of nano-scale phase formation in rapidly solidified Fe <sub>20</sub> Co <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> Cr <sub>20</sub> B <sub>20</sub> -xSix alloys	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Mater. Trans.	6. 最初と最後の頁 1211-1216
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-M2022058	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Inoue Koji, Yamashita Taiki, Nogami Shuhei, Hasegawa Akira, Toyama Takeshi, Nagai Yasuyoshi	4. 巻 32
2. 論文標題 Direct observation of voids decorated with transmuted rhenium atoms in neutron-irradiated tungsten by correlative use of TEM and APT	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materialia	6. 最初と最後の頁 101963 - 101963
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mtla.2023.101963	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 井上耕治
2. 発表標題 ハイエントロピー合金におけるアトムプローブ分析
3. 学会等名 大洗研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井上耕治
2. 発表標題 CrCoNi等原子量ミディアムエントロピー合金における双晶界面や積層欠陥への溶質原子の偏析について
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 井上耕治
2. 発表標題 透過電子顕微鏡 (TEM, STEM) と3次元アトムプローブ (APT) 観察を同一箇所を用いた材料分析
3. 学会等名 大洗アルファ合同研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 井上耕治、山下大輝、長谷川晃、外山健、永井康介
2. 発表標題 高速実験炉「常陽」で中性子照射された純タングステンにおける核変換レニウムでデコレートされたボイドの直接観察
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関