

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04月04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：22360292

研究課題名（和文）多次元電子顕微鏡法による時効硬化過程の立体的可視化

研究課題名（英文）Three-dimensional visualization of age-hardening process by multi-dimensional electron microscopy

研究代表者

金子賢治（Kaneko Kenji）

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：30336002

研究成果の概要（和文）：

典型的な析出硬化型材料であるアルミニウム合金のマクロ物性と微構造の相関を立体的に解明することを目的とし、これらの材料にFIB-SEMやTEMを用いた電子線トモグラフィ法を適用した。この結果、マクロ物性を制御している析出物の分散状態、転位との相互作用や時効に伴う構造や分散状態の変化を立体的に可視化することに成功し、厚み（深さ）方向の情報を鑑みることが可能となった。これまで計測が困難であった析出物の3次元情報（サイズ、形態、分散状態）を、従来の2次元像観察結果（構造、組成）とともに論じることにより、微構造とマクロ物性の解明することに成功した。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of current research was to investigate the correlation between the macroscopic properties and the nanostructures of typical age-hardening Al-alloy in three-dimensions. According to the experimental results obtained by TEM-CT and FIB-slice sectioning methods, it was possible to visualize the distribution and dispersions of precipitates three-dimensionally from the with different ageing periods, and also possible to correlate the physical properties and the nanostructures.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2011年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2012年度	1,900,000	570,000	2,470,000
総計	11,600,000	3,480,000	15,080,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造機能材料

キーワード：アルミニウム合金、時効硬化、電子線トモグラフィ

1. 研究開始当初の背景

アルミニウム（Al）合金は鉄鋼材料と比較しその比重は約1/3と小さく、またリサイクル性に優れていることから、様々な産業分野において応用されている。合金の強化法の一つ

に析出物の発現やその構造の変化に伴う「時効硬化」が挙げられる。例えば、熱処理型アルミニウム合金は、時効析出による強化の結果、高い比強度（11.5：5000系）を持たせることが可能となり、輸送機器や建材等さまざまな用途に用いられている。これまで、このような合金の「時効硬化」

機構解明のため、予め時効処理を施した試料に対し、X線回折や透過型電子顕微鏡(TEM)により2次元像を観察をするといった「構造情報を得る手法」が用いられてきた。

本研究の目的は、合金の時効硬化過程と電子線トモグラフィ(TEM-CT や FIB-SEM)法を組み合わせ、各時効段階において迅速に3次元解析し、時効硬化機構を4次元(3次元+時間)に、また、組成情報を含んだ析出物の形態の変化を多次元(3次元+時間+組成)に解明することを試みた。

2. 研究の目的

本研究では代表的な析出硬化型材料であるアルミニウム合金の**マクロ特性と微構造の相関を立体的に解明**することを目的とした。

3. 研究の方法

3. 1 TEM-CT 法と3次元再構築

TEM-CT 法とは、試料を高角度に傾斜しながら、連続的にTEM像や走査TEM像(STEM像)を撮影し、得られた一連の連続傾斜像からその試料の3次元ナノ情報を再構築する手法である。具体的なプロセスは、(S)TEM像を傾斜させながら連続的に撮影する「連続傾斜像の取得」と、得られた連続傾斜像の位置あわせや軸あわせを行い、3次元ナノ像を再構築する「3次元再構築」に二分される。近年ではソフトウェアの発達やコンピュータの高精度化に伴い、(S)TEMによる連続傾斜像の撮影がほぼ自動化されつつあり、傾斜時の位置ずれや焦点ずれを観察時に補正しながら、約2時間程度で100枚以上の画像が撮影可能となりつつある。

このようにして得られた連続傾斜像の再構築を「実際に得られた3次元物体の2次元投影像」と「再構築した3次元物体の2次元断面像」が等しくなるように代数的反復法(SIRT)法を用いて補正した。反復回数は30回行っている。

3. 2 FIB-SEM 法と3次元再構築

集束イオンビーム(FIB)を用いた電子線トモグラフィ(FIB-SEM)法は(S)TEMを用いた電子線トモグラフィ法に比べ、試料厚みの制限が無いことや広範な試料部位を立体的に組織観察することが可能である。一定スライス幅のFIB加工をコンピューター制御で高精度で正確に行うことができ、かつ1スライスの加工が終わる毎にSEM観察を、常に注目領域が中心となるように自動的に位置あわせを行い、保存することが可能である。

このため、SEMを用いて各深さにおける2次元画像情報を取得し、再構築を行うことにより、厚み方向のナノメゾ情報を得ることが可能となる。観察像の像質や分解能は何枚目であってもSEMの平面分解能と入射電子の試料への侵入深さでほぼ決まることから、3次元再構築像の空間分解能は理論的に試料厚みに依存しない。

4. 研究成果

4. 1 Al-Mg-Si 系合金

自動車ボディパネル用材料として注目を集めているAl-Mg-Si系合金について、析出物と転位の相互作用を立体的に解明した。

まず、バランス組成合金180℃で20時間の時効処理(ピーク時効)を施した。この合金からJIS-13B号用の引張試験片を作製し、室温で初期ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の引っ張り試験を行い、変形初期段階(公称ひずみ約2.5%)の試験片からTEM試料を作製した。

析出物や転位のTEMやSTEMによる2次元像観察、2次元組成像観察や制限視野電子回折(SAED)法による結晶方位解析は予め行っている。この試料にSTEM-CT法を用いて得られた、連続傾斜像をSIRT法を用いて再構築し、析出物と転位の3次元像を可視化した。

図1(a)にSTEM環状暗視野(ADF)像を示す。等価な $\langle 100 \rangle$ に成長した析出物や屈曲した転位の存在が観察される。また、TEM明視野像から、転位が $\langle 100 \rangle$ 方向に成長した析出物によってピン止めされ張り出している様子が確認できる。図1(b)には析出物と転位を立体的に可視化した画像を示す。 $\{111\}$ 面上の転位が $\langle 100 \rangle$ 方向に伸びた析出物にピン止めされている様子が伺える。このピン止め点付近を拡大した像から、転位の張り出し角や粒子せん断応力を求めることに成功した。

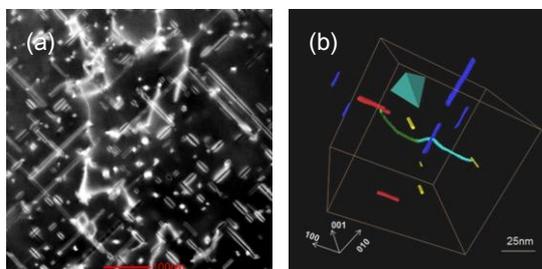


図1 (a) STEM-ADF像および(b)計算機処理による3次元可視化像、析出物を成長方向で色づけしている(赤、[100]、青[010]、黄[001])。

4. 2 Al-Mn-Mg 合金

中強度(200~300 MPa)のAl-Mg系合金は

加工性に優れていることから展伸材に多用されているが、強度の向上や再結晶粒の微細化を目的としてマンガン (Mn) を添加することにより、疲労特性や靱性を劣化させる金属間化合物が析出してしまったため、析出物形成メカニズムの解明が望まれていた。

本研究では、合金中における析出物の形態や分散状態と機械的特性との関係を解明することを目的とし、アルミニウム (Al) 合金中に存在する析出物の形態・分散状態の立体的な可視化ならびに解析を行った。

広範な体積範囲 ($18 \times 20 \times 7 \mu\text{m}^3$) において50 nmのスライス幅でFIB加工を繰り返し、断面SEM像を重ね合わせることで、析出物や粒界、三重点を立体的に可視化することに成功した。その結果、粗大な塊状や微細な粒状や棒状の析出物がAl-Mn-Mg合金中に存在するだけでなく、それぞれの析出物が異なる部位に存在することが判明した。平行して行った組成解析および構造解析の結果から、塊状析出物は Al_6Mn にスカンジウム (Sc) やジルコニウム (Zr) が固溶した $\text{Al}_6(\text{Mn}, \text{Sc}, \text{Zr})$ であること、また微細な析出物は $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ であることを同定することに成功した。

0 h、1 hおよび40 h時効した試料の3次元再構築像を図2 (それぞれa, b, c) に示す。粒界を含めた形で析出物を立体的に可視化することにより、粒界や三重点に塊状の $\text{Al}_6(\text{Mn}, \text{Sc}, \text{Zr})$ や粒状の $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ が、粒内には粒状や棒状の $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ が分散していることがわかる。更には、3次元再構築像から広範な領域における析出物の数や体積率を計測することが可能となった (表1)。

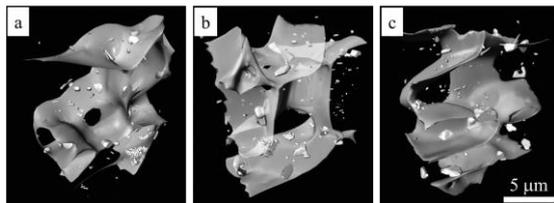


図2 析出物と粒界の3次元可視化. (a: 0 h, b: 1 h, c: 40 h.)

表1

時効時間 (h)	総数	体積率 (vol. %)
0	78	0.58
1	104	0.75
40	111	1.40

このように時効時間に伴い、析出物の分散状態や形態が変化することが判明した。析出物の総数のみを比較しているが、今後それら

の組成情報を含めた比較も必要である。

従来の透過型電子顕微鏡法を用いた構造解析では粒径が比較的大きいメゾスケール領域の立体的可視化は困難であったが、FIB-SEM法を用いることによりナノメゾスケールの微構造を立体的に解明することに成功した。今後早急にこれらの結果とマクロ特性との相関の解明を行う予定である。

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4件)

N. Sato, Y. Adachi, H. Kawata, K. Kaneko, Topological Approach to Ferrite/Martensite Dual-Phase Microstructures, *ISIJ International*, 52 [7] (2012) 1362-1365

S. Hata, H. Miyazaki, S. Miyazaki, M. Mitsuura, 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 [8] (2011) 1168-1175.

S. Sadayama, H. Sekiguchi, A. Bright, N. Suzuki, K. Yamada and K. Kaneko, High resolution three-dimensional STEM characterization of ONO layer interfaces in Si-based semiconductors using Computed Tomography, *Journal of Electron Microscopy*, 60 [3] (2011) 243-251

K. Kaneko, K. Furuya, K. Yamada, S. Sadayama, J. S. Barnard, P. A. Midgley, T. Kato, T. Hirayama, M. Kiuchi, T. Matsushita, Y. Yamada, T. Izumi and Y. Shiohara, Three dimensional analysis of BaZrO_3 pinning centers gives isotropic superconductivity in $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, *Journal of Applied Physics*, 108 (2010) 063901,

[学会発表] (計14件)

金子賢治、材料と電子顕微鏡、第4回レーザー学会「レーザーバイオ医療」技術専門委員会、2013年3月15日、久留米大学

金子賢治、電子線トモグラフィ、TEMとFIB、平成24年度「マテリアル電子線トモグラフィ研究部会」講演会、2013年3月18日、九州大学

K. Kaneko, K. Yamada, S. Sadayamma, Three-Dimensional Characterization of Precipitate in Al Alloys, The 5th International

Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials, ISAEM-2012, 2012年11月6日、愛知県豊橋市・ロワジールホテル豊橋

山田和広、金子賢治、谷口 慎、完山正林、岩堀安晃、鈴木直久、アルミニウム合金における析出物の FIB トモグラフィ法による解析、第28回分析電子顕微鏡討論会、2012年9月5日、千葉県千葉市・幕張メッセ

金子賢治、TEM-CT 法と FIB-シリアルセクションニング法、第28回分析電子顕微鏡討論会、2012年9月4日、千葉県千葉市・幕張メッセ

三角和輝、西山武志、山田和広、金子賢治、池田賢一、中島英治、菊池正夫、高田健、佐賀誠、潮田浩作、Al-Mg-Si 系合金における析出物および転位の 3 次元解析、平成24年度日本金属学会・日本鉄鋼協会・軽金属学会九州支部合同学術講演会、2012年6月9日、福岡県北九州市・北九州国際会議場

山田和広、金子賢治、完山正林、鈴木直久、シリアルセクションニング法による Al 合金中析出物の3次元可視化、日本金属学会・日本鉄鋼協会・軽金属学会九州支部共催平成24年度合同学術講演会、2012年6月9日、福岡県北九州市・北九州国際会議場

溝口 航一、金子 賢治、山田 和広、和田 勇希、三角和輝、菊池 正夫、池田 賢一、中島英治、高田健、潮田浩作、6000 系 Al 合金における析出物の三次元解析、第53回日本顕微鏡学会九州支部学術講演会、2011年12月3日、熊本市・熊本大学

K. Kaneko, Electron Tomography to Material Science and Engineering, The 10th Asia-Pacific Microscopy Conference, 2012年2月7日、オーストラリア・パース市

K. Kaneko, K. Yamada, S. Sadayama, T. Kato, T. Hirayama, M. Kiuchi, T. Matsushita, Y. Yamada, T. Izumi and Y. Shiohara, Application of Electron Tomography on Superconductors, 5th International Union of Microbeam Analysis Societies, 2011年5月26日、韓国ソウル市・オリンピックホテル

溝口航一、和田勇希、金子賢治、山田和広、菊池正夫、池田賢一、中島英治、6000 系アルミ合金中の析出物の三次元解析、平成23年度日本金属学会九州支部・日本鉄鋼協会九州支部・軽金属学会九州支部合同学術講演大会、2

011年6月11日、春日市・九州大学

溝口航一、金子賢治、山田和広、和田勇希、菊池正夫、池田賢一、中島英治、6000 系アルミ合金中の析出物の3次元解析、日本顕微鏡学会第67回学術講演会、2011年5月16日、福岡市・福岡国際会議場

金子賢治、結晶材料の解析、マテリアル電子線トモグラフィ研究部会、2010年11月27日、新宿区・工学院大学

K. Kaneko, Application of electron tomography for characterizing precipitate morphologies in Al alloys, ICAA12, 2010年9月8日、横浜市・パシフィコ横浜

[その他]
ホームページ等

<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/KO01442/research.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

金子賢治 (Kaneko Kenji)
九州大学・工学研究院・教授
研究者番号：30336002

(2)研究分担者

東田賢二 (Higashida Kenji)
九州大学・工学研究院・教授
研究者番号：70156561

馬場則男 (Baba Norio)
工学院大学・情報工学部・教授
研究者番号：80164896