

先端透過電子顕微鏡を用いた ODS 鋼中のナノ酸化物の解析

研究代表者 東北大学原子分子材料科学高等研究機構 准教授 平田秋彦

1. 緒言

鉄鋼に微細な酸化物を分散させることにより作られる ODS (Oxide Dispersed Strengthen)鋼は、高い照射耐性、高温での優れた機械強度、また優れた安定性を有するため、次世代の高速炉の材料として期待されてきている[1-3]。通常、微細な Y および Y,Ti 酸化物が高密度で均一に鋼中に分散し、それにより高靱性や高強度が得られると考えられている。また高温下や中性子線照射下でも酸化物は安定に存在することができる。このような高い安定性を持つ酸化物の存在に起因する ODS 鋼の優れた機械的性質を理解するためには、酸化物の原子構造や化学組成、また母相との構造的相関などを調べるのが重要である。ここで、酸化物のサイズは、粒径が数ナノメートル程度のものが特に重要であると考えられている。従来、透過型電子顕微鏡を用いた ODS 鋼の組織観察は数多く行われてきたが、非常に微細な数ナノメートル程度のナノクラスターの解析は困難であった。また、3次元アトムプローブを用いた解析[4]では組成情報はわかるが、構造情報(母相(bcc 構造)との整合性や転位との関係など)が全く不明である。そこで、本研究では、収差補正電子顕微鏡を用い、ナノスケール領域から構造及び組成の両情報を同時に取得することを試みた。また像が得られた場合であっても、一般に厚さ方向に周期性の無い複雑な構造については、像の解釈は非常に困難になることが知られており、今回の酸化物クラスターが鉄の母相に埋まっている ODS 鋼の場合はそのケースに相当する。そこで、実験で得られた結果をもとに、酸化物クラスターの構造モデルを構築し、電子顕微鏡像計算を行い、得られている像がどのように解釈することができるか検討した。

2. 実験方法

2.1 透過電子顕微鏡観察

本研究では、Fe-14Cr-3W-0.4Ti (wt. %)粉末と Y₂O₃ (0.25 wt. %) 粉末の混合物をメカニカルアロイングにより作製した 14YWT-ODS 鋼[5]における酸化物について収差補正走査型透過電子顕微鏡(日本電子製: JEM-2100F、図 1)を用いた構造評価を行った。この電子顕微鏡の特長は、結像系レンズと照射系レンズのそれぞれに球面収差補正レンズが搭載されていることである。これにより、透過電



図 1. 観察に用いた走査型透過電子顕微鏡(JEM-2100F)

子顕微鏡法 (TEM) と走査型透過電子顕微鏡法 (STEM) の異なる観察モードにおいて、空間分解能を飛躍的に向上させることができ、点分解能は TEM と STEM モードでそれぞれ 1.4\AA と 1.1\AA である。特に STEM 観察において、エネルギー損失分光法 (EELS)、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS)、原子番号の $1.5\sim 2$ 乗に比例した Z コントラスト像を用いることで、サブナノメートルレベルでの元素の同定を行った。

2.2 構造モデリングおよび像計算

ナノ酸化物が bcc 鉄母相に埋まった種々の原子構造モデルを作製した。bcc 鉄構造を立方体あるいは直方体セルとして作製し内部に空洞を作り、そこへ酸化物クラスターの原子モデルを埋め込んだ。また、母相とクラスターの界面構造の緩和は古典分子動力学法を用いて行った。STEM 像の計算には xHREM ソフトウェアを用いた。

3. 結果および考察

3.1 STEM 像低倍率観察

本研究では、特に原子番号の $1.5\sim 2$ 乗に比例するコントラストが得られる高散乱角環状暗視野 (HAADF) STEM 法を用いて観察を行った。高散乱角側を用いた結像では熱散漫散乱が支配的であると報告されているが、条件によっては回折コントラストも少な

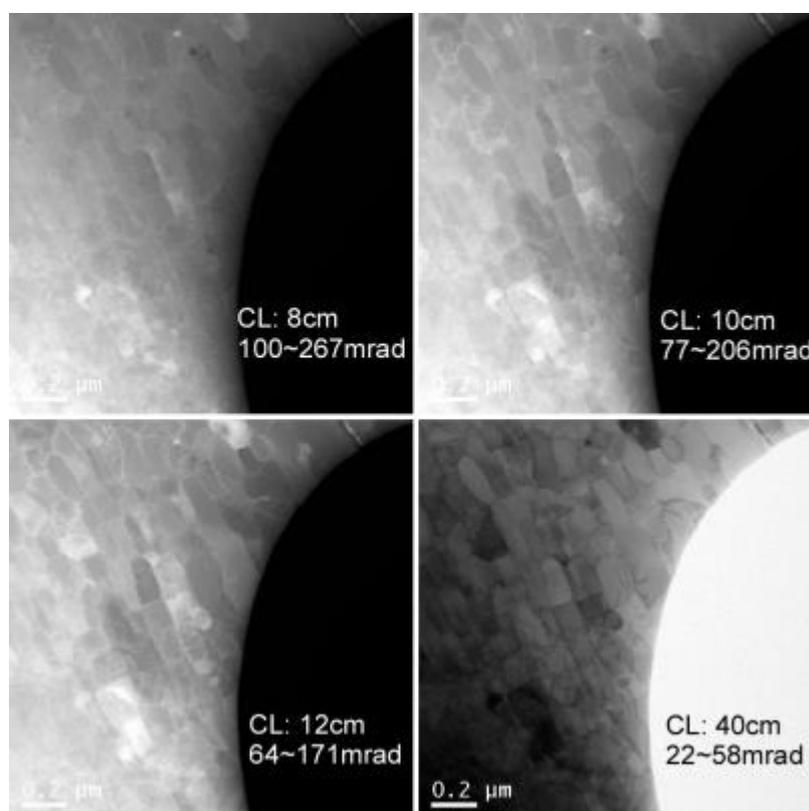


図 2. ADF-STEM 像の散乱角依存性

から残存すると考えられる。そこで、本試料を用いて散乱角を変化させて STEM 像を観察することにより、回折コントラストの寄与を調べた (図 2)。一般的に 50mrad 以上で HAADF-STEM と呼ばれるが、図 2 の左下 (64mrad~171mrad) では粒の方位に依存した回折コントラストが依然として明瞭に観察され、さらに高散乱角から像を得る必要があることがわかる。そこで、100mrad 以上の散乱角で結像した像を取得した (図 2 左上) 結果、回折コントラストは大幅に低減された。これにより、この条件では熱散漫散乱の寄与が支配的な像が得られると判断し、その後の観察にも同条件を適用した。

図 3 には図 2 に示す多結晶組織のある結晶粒内から得られた HAADF-STEM 像を示す。一様な明るいコントラストの中に数 nm 程度の暗いコントラスト領域が多く存在する様子が見られる。このコントラストは基本的に原子番号の差に由来するものであり、ナノ酸化物の存在を示すものであると考えられる。

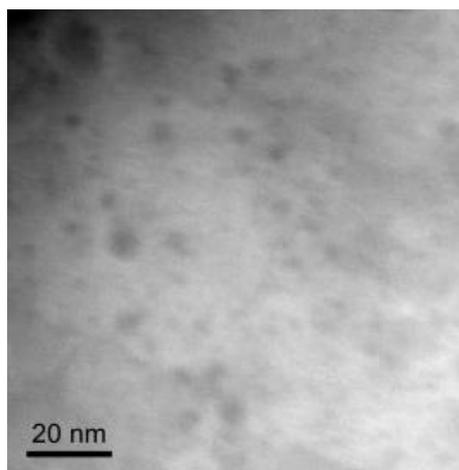


図 3. 図 2 に示す多結晶組織の一つの結晶粒内から得られた HAADF-STEM 像

3.2 EELS/EDS を用いた化学分析

酸化物クラスターの原子構造の研究に着手する前に、その化学的組成が従来アトムプローブで調べられているものと矛盾がないことをまず調べる必要がある。我々は、化学分析を行うため電子エネルギー損失分光(EELS)を用いた解析を行った。図 4 に STEM-EELS の解析結果を示す。Fe, O, Cr, Ti, N に対してそれぞれの EELS スペクトルから像を構築している。上部のコラム(RAW)は生データである。これによると、直径約 2nm 球状の析出物が粒界上および粒界近傍にあることが分かる。O, Ti が明らかに濃化しており、酸化チタンであると考えられる。また、粒界に沿って Cr が偏析していることも観察される。さらにこの生データに多変数統計データ分析 (MSA) を行うことで、統計ノイズを減らし、微弱な信号から正味の信号を拾うことができる。例えば、生データでは、N の信号は微弱であるが、MSA を行うことで析出物に濃化していることがはっきり確認でき、この析出物は中心が N で濃化した Ti(O,N)複合酸化物であることが分かる。ここで、窒素はメカニカルアロイングの過程で空気中から混入したものと予想される。

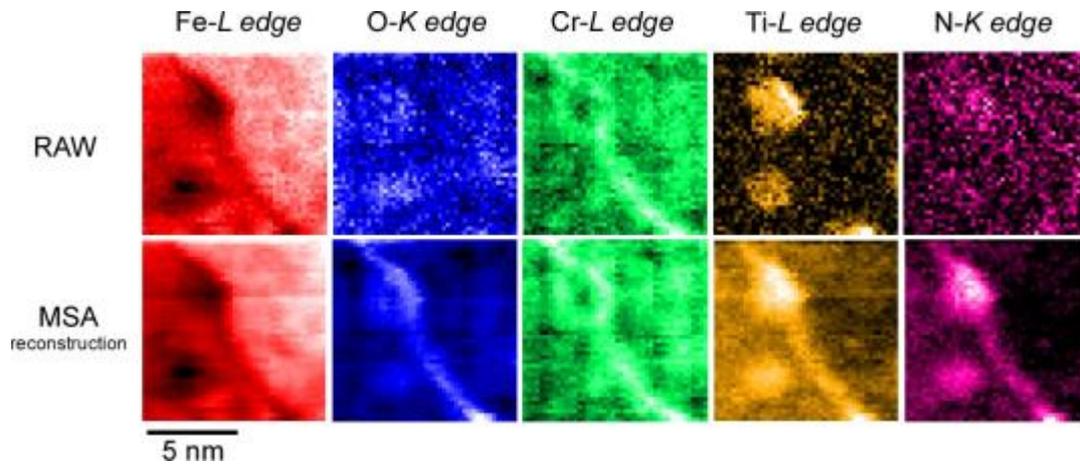


図 4. ODS 鋼中のナノ酸化物の EELS マッピング解析
 (下段は多変数統計データ分析 (MSA) 処理を行ったもの)

上述した EELS に加え、図 5 には母相および酸化物ナノクラスターから得られた EDS プロファイルを示す。EELS では検出が難しかった Y 元素のピークが、酸化物ナノクラスターからのプロファイルの 15keV 付近に観測できる。同時に Ti の存在も確認でき、ナノクラスター中に Y と Ti が共存することが明らかとなった。

これら EELS および EDS による化学分析結果は、従来報告されているアトムプローブの結果と基本的によく一致する。そこで、このような化学的特徴を持つナノクラスターについて次に STEM 像の高倍率観察を行った。

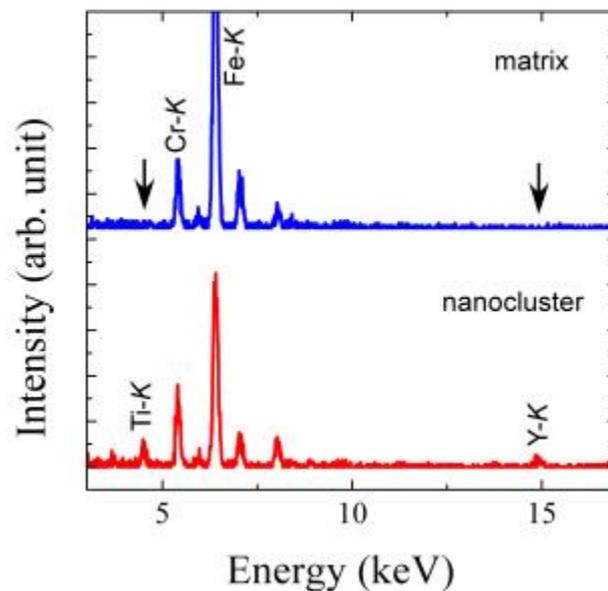


図 5. 母相と酸化物ナノクラスターから得られた EDS プロファイル

3.3 STEM 像高分解能観察と構造モデリング

HAADF-STEM 低倍像や EELS マップで観察されたナノ酸化物の領域について、原子レベルの高分解能観察を行った。図 6 に $[110]_{\text{bcc}}$ および $[111]_{\text{bcc}}$ 方向から入射した電子線により得られたナノ酸化物の HAADF-STEM 像を示す。低倍率像と同様にクラスターが暗いコントラストを呈しており、中央部の構造が乱れている様子が観察される。周辺の明るい領域は母相の bcc 鉄である。特に $[110]_{\text{bcc}}$ 入射の像においては、(200)面に相当する 0.14nm の格子像が明瞭に観察されており、収差補正 STEM のメリットが生かされていることがわかる。

これにより、酸化物の構造についても通常の STEM に比べ、多くの構造情報が得られることが期待される。実際に収差補正がある場合と無い場合について像計算を行った例を図 7 に示す。こ

こでの酸化物クラスターモデルは NaCl 型構造を緩和させたものであり、bcc 鉄母相となめらかに繋がっている [6]。この構造モデル自体についての議論は既に報告している。収差補正がついていない場合 ($Cs=0.5\text{mm}$) では、(200)面が分解できず、また酸化物の内部構造も明瞭でない。一方、収差補正されている場合では、(200)面が分解でき、

酸化物の構造も明瞭に観察できることがわかる。本研究では、収差補正のメリットを生かせる $[110]$ 入射から得られる像について、さらに詳しく検討することにする。

ナノ酸化物は bcc 鉄母相に埋まっており、電子顕微鏡用試料が厚い場合には観察が困難であることが予想される。したがって、このようなケースでは試料厚さによるコントラストの変化を検討することは非常に重要である。今回使用した電子顕微鏡用の試料はナノ EELS によって厚さを見積もっており、観察した領域は 5nm 前後であると考えら

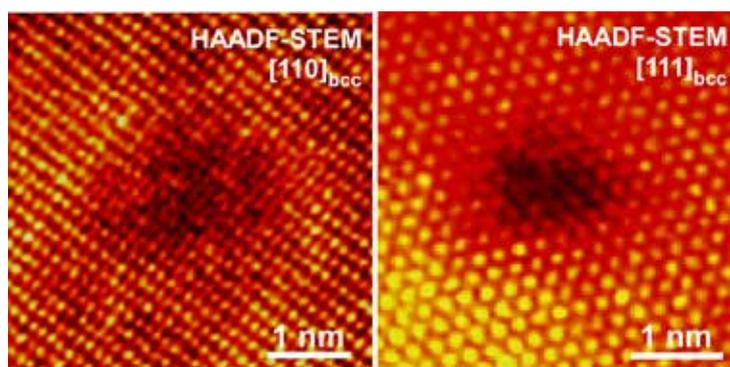


図 6. 酸化物ナノクラスターの高分解能 HAADF-STEM 像 (左図は $[110]_{\text{bcc}}$ 入射、右図は $[111]_{\text{bcc}}$ 入射からの像)

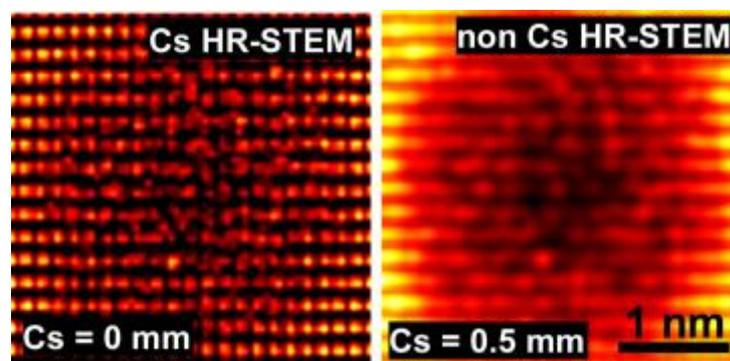


図 7. 収差補正がある場合 (左図) と無い場合 (右図) の酸化物クラスターの像シミュレーション

れるため、試料の厚さによって酸化物クラスターがどのように見えるか、5nm 前後の試料厚さを想定して種々の構造モデルを作製し検討を行った。図 8 には試料厚さ 3nm および 7nm の bcc 鉄母相に直径 3nm の酸化物クラスターを埋め込んだ構造モデルの模式図と 3、5、および 7nm 試料厚さの時のシミュレーション像を示す。酸化物クラスターのコントラストは試料厚さによって敏感に変化することがわかる。厚さ 5nm までは酸化物クラスターの構造が認識できるが、7nm ではわずかな強度変化を示すのみである。実際に実験においても試料エッジに近い部分でしか明瞭な酸化物クラスターのコン

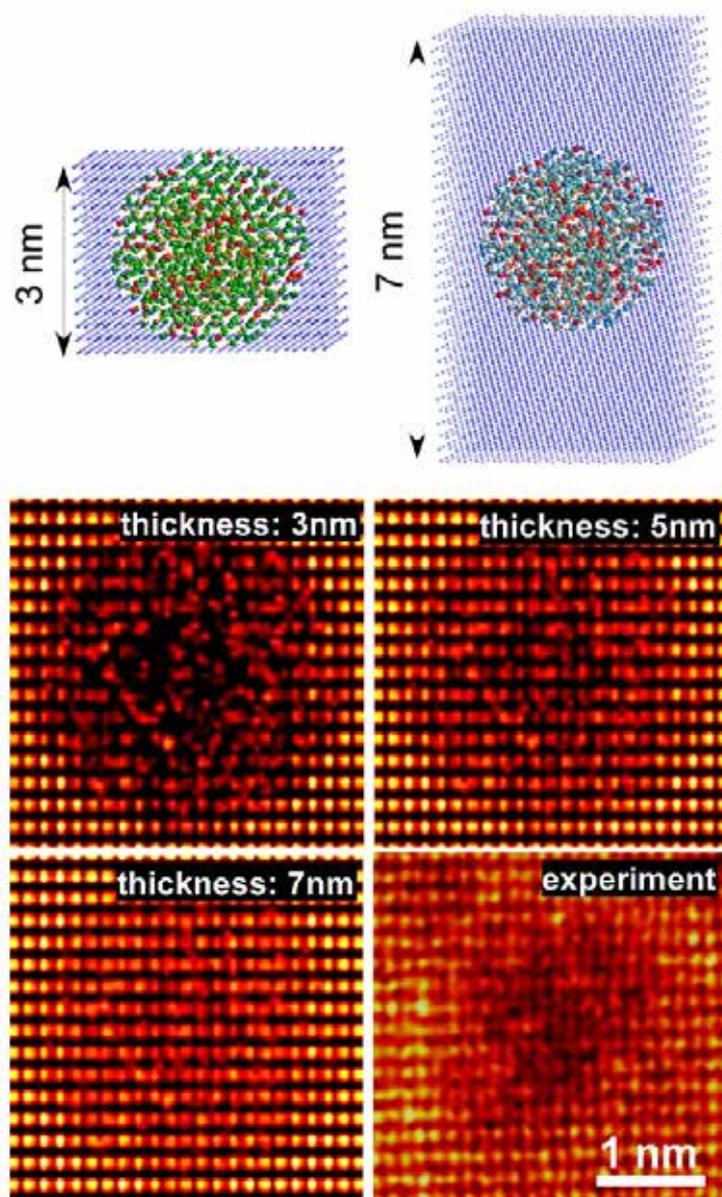


図 8. 異なる厚さの bcc 鉄母相 (3~7nm) に 3nm 径の酸化物クラスターを埋め込んだモデルから得られた HAADF-STEM 像 (比較のために実験で得られた像も右下に示す)

トラストを観察することはできなかった。図 3 の低倍率像から推測すると、酸化物クラスタのサイズは最大 7~8nm であると考えられ、その場合には厚さが 7nm であっても明瞭に観測できるものと思われる。ただ、多くの場合は 3nm 前後のサイズであるため、十分に薄い領域での観察が必要となってくる。当然ながら、クラスタが試料薄膜の中央に埋まっているかどうかとも明瞭なコントラストが観察できるか否かの重要なファクターとなってくる。右下に示す実験像は明瞭なコントラストを示しており、薄い領域でかつクラスタ位置も良い条件で撮影されたものと思われる。

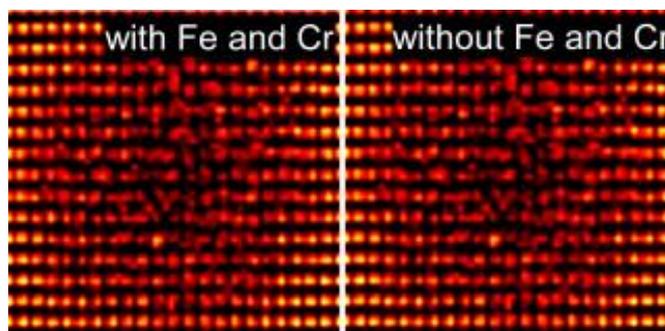


図 9. 酸化物クラスタに Fe および Cr 元素が存在する場合 (左図) と存在しない場合 (右図) の HAADF-STEM 像シミュレーション

酸化物クラスタには Ti, O, Y の他、Fe, Cr も含まれることが 3 次元アトムプローブを用いた研究によって報告されている。本研究においても EELS および EDS 元素分析を行っているが母相にも Fe, Cr が含まれるため、酸化物クラスタ内に存在するか否かの判断は難しい。そこで、Fe, Cr の存在が HAADF-STEM 像に及ぼす影響について調べた。図 9 に酸化物クラスタの Ti サイトの 10% 程度を Fe および Cr に置換したモデルを用いて HAADF-STEM 像の計算結果を示す。置換を行っていないモデルを用いた像 (図 9 右) と比較した結果、強度の差異はほとんど見られず、本手法で Fe, Cr の存在を議論することは EELS および EDS 同様に難しいものと思われる。

これまでは最も特徴的な晶帯軸である $[110]_{\text{bcc}}$ 入射からの像観察、像シミュレーション

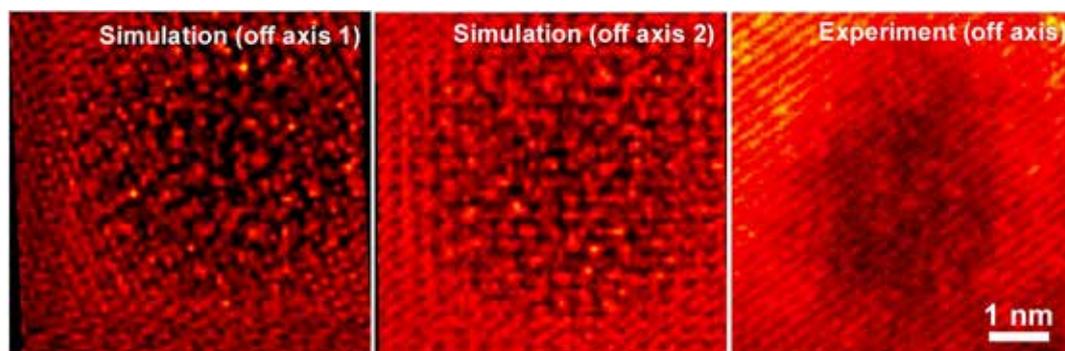


図 10. 晶帯軸入射からはずれた場合 (off-axis) の HAADF-STEM 像シミュレーション (右図に off-axis 条件で撮影された実験像も示す) (左図は $[1\ 1\ 5]_{\text{bcc}}$ 、中央図は $[1\ 1\ 10]_{\text{bcc}}$ 方向から像計算したものである)

ンを行ってきたが、晶帯軸から傾いた入射からの像について最後に検討する。図 10 には 2 種類の晶帯軸から傾いた入射方向から得られた HAADF-STEM 像のシミュレーション結果と実験で得られた像を示す。基本的には酸化物の領域は暗いコントラストを呈することがわかる。また、酸化物内部には乱れた輝点が散在し、実験像の特徴と比較的良好一致する。 $[110]_{\text{bcc}}$ 入射からの結果と比較すると、晶帯軸から傾いた入射では酸化物のコントラストがより明瞭であり、観察が容易であることがわかった。

4. 結論

本研究では先端透過電子顕微鏡とモデル構造の像シミュレーションを組み合わせ、ODS 鋼に存在する微細なナノ酸化物構造の理解を試みた。母相の bcc 鉄構造中に埋まったナノ酸化物の構造を観察できる条件はごく限られていることを種々の像シミュレーションによって示した。酸化物のサイズが 3nm 程度である場合、試料厚さは 5nm 以下であることが望ましい。また、母相の晶帯軸入射よりも晶帯軸から傾いた入射のほうが比較的酸化物を観察しやすいこともわかった。観察条件を工夫することにより、HAADF-STEM 法はナノ酸化物の観察に有効な手段になり得ることが示された。

謝辞

本研究の一部は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」の研究助成によって遂行されたものであり、ここに記して謝意を表す。

参考文献

- [1] Fisher JJ, “Dispersion Strengthened Ferritic Alloy for use in Liquid Metal Fast Breeder Reactors”, US Patent 4,075,010, issued February 21, 1978.
- [2] Ukai S, Harada M, Okada H, Inoue M, Nomura S, Shikakura S, Asabe K, Nishida T, Fujiwara M. J. Nucl. Mater. 204, 65 (1993).
- [3] Ukai S, Fujiwara M. J. Nucl. Mater. 307-311, 749 (2002).
- [4] Miller MK, Hoelzer DT, Kenik EA, Russell KF. Intermetallics 13, 387 (2005).
- [5] Hoelzer DT, Bentley J, Sokolov MA, Miller MK, Odette GR, Alinger MJ, J. Nucl. Mater. 367-370, 166 (2007).
- [6] Hirata A, Fujita T, Wen YR, Schneibel JH, Liu CT, Chen MW. Nature Mater. 10, 922 (2011).