

# 走査電子顕微鏡による結晶方位解析を利用した 極微小領域の結晶解析

## *Crystal Analysis in Submicroscopic Area Using Crystal Orientation Analysis by SEM*

田中 努\* 内田 壮平\* 平田 智丈\*  
Tsutomu Tanaka Sohei Uchida Tomotake Hirata

(2016年6月28日 受理)

キーワード：電子プローブマイクロアナライザ，電子線後方散乱回折，金属間化合物，摩擦攪拌接合

### 1. はじめに

材料の評価や新素材の研究開発において、表面状態や材料の組織、構成成分は基礎的な情報として非常に重要である。電子プローブマイクロアナライザ (Electron Probe Micro Analyzer: EPMA) は、表面観察だけでなく、試料を構成している元素とその量を知ることができるため、例えば鉄鋼中の不純物の分析など固体材料を扱う分野の研究開発、品質管理、検査など幅広く利用できる分析機器である<sup>1)</sup>。近年、材料の組織制御技術の発達により、材料組織や成分に加えて、結晶性材料の場合にはその結晶方位や結晶構造などのミクロレベル・ナノレベルの解析が求められるようになった。従来、結晶方位や結晶構造を解析するためには、透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM) を用いる必要があった。具体的には、対象とする結晶から得られる電子回折図形と呼ばれる点群の写真を基に、点と点の距離や角度を調査し解析を行っていた。そのため、TEMによる結晶解析は、TEMの複雑な操作技術だけでなく広範な内容を含む結晶学の知識も必要であり、専門の学者・技術者でしか解析できなかった。しかしながら、最近 EPMA を含む走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy: SEM) に付属した電子線後方散乱回折 (Electron Backscatter Diffraction: EBSD) 装置を用いる

ことにより、TEMによる結晶解析に求められるような専門的な知識や技術がなくても、簡単に結晶方位解析ができるようになった。さらに、この結晶方位解析と成分分析を組み合わせることで結晶構造解析も可能となり、大きな関心が寄せられている<sup>2)</sup>。

本報告では、SEMの中でもより高い空間分解能が得られるショットキー電子銃を搭載した EPMA、いわゆる FE-EPMA を利用して極微小領域の成分分析を実施し、さらに FE-EPMA に付属した EBSD を用いた同領域の結晶方位解析を基にした結晶構造解析を行った結果について述べる。

### 2. EBSD

ここでは、本報告において結晶解析法として利用する EBSD について簡単に説明する。図1に EBSD の基本的な原理を示す。試料に電子線を照射することにより、様々な信号が発生する。例えば、一般的に言われる SEM 像とはその信号の中の二次電子を検出し、表面の形態を観察した像である。一方、EBSD では反射電子を利用している。発生した反射電子は四方八方に散乱するが、その一部が結晶格子面に対して回折を起こし、試料表面から放出される。この回折線をスクリーンに投影すると菊池線と呼ばれるバンドが現れる。回折に寄与する格子面は複数存在するため、複数の線が重なったパターンが得られる (図2)。これが、いわゆる EBSD パターンである。EBSD パターンは格子面そ

\* 金属材料科

のものを表しているため、EBSDパターン内のバンドの配置から、電子線が照射された位置の結晶方位を同定することができる。

具体的な解析プロセスを以下に示す。画像データとしてコンピュータに取り込まれたEBSDパターンは、専用ソフトによって解析される。ソフト内には、様々な元素や化合物があらゆる方向を向いた時のEBSDパターンがデータベース化されており、取り込まれたEBSDパターンとデータベース上にあるパターンをフィッティングさせ、最も一致した方位が結果として導き出される。しかしながら、データベース化されたすべての結晶構造のEBSDパターンをフィッティングさせることは膨大な解析時間を要するため、通常は想定される結晶構造を選択し、そのEBSDパターンのみをフィッティングさせて解析する。すなわち、EBSD解析の前提条件として、解析対象とする元素もしくは化合物を事前に定めておく必要があるため、解析対象がわからない場合には利用できないことになる。しかし、成分分析で解析対象を数種類に絞り込むことができれば、未知の材料であっても、EBSDパターンから結晶構造を推定することが可能となる。

### 3. EBSDによる結晶解析

#### 3.1 解析対象材料

本報告で解析対象とする材料は、鉄鋼とアルミニウムの接合界面の金属組織とした。近年、自動車をはじめとする輸送機器分野では、車体の軽量化技術に大きな関心が寄せられている。その中で鉄鋼とアルミニウムの接合材は、低コストで軽量化効率も高い構造部材として注目されている。しかしながら、従来の熔融溶接では接合界面に脆弱な金属間化合物 (Intermetallic Compound: IMC) が数 $\mu\text{m}$ 以上の厚さで形成され、接合強度の劣化を引き起こすことが問題となっていた<sup>3)</sup>。最近、摩擦攪拌接合 (Friction Stir Welding: FSW<sup>4)</sup>) を用いることにより、接合界面に形成するIMCを最大限抑制でき、アルミニウム母材と同程度の接合強度を維持できることが明らかとなった<sup>5-6)</sup>。FSWは図3に示すように、ショルダとプローブと呼ばれる部分からなるツール (工具) を高速回転させながらショルダ部を材料表面に接触するまで挿入し、その際発生する摩擦熱により材料を塑性流動させた状態で工具を移動させることで、界面の隙間を消失させて接合する技術である。接合中の界面における材料挙動は不明な点も多く、形成するIMCも厚さ $1\mu\text{m}$ 以下と非常に薄い。しかしながら、接合技術のさらな

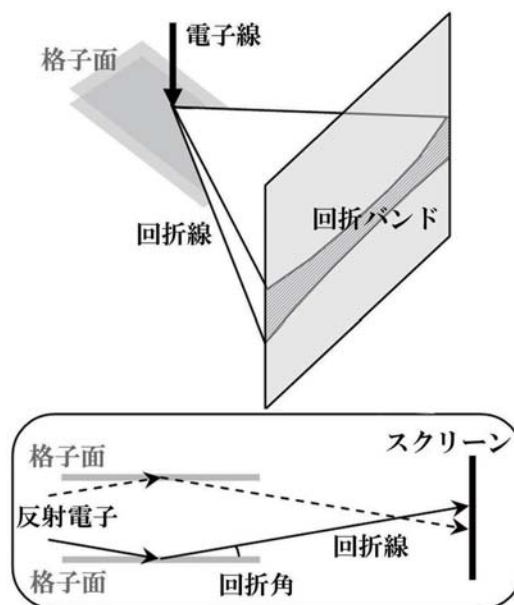


図1 EBSD原理の模式図

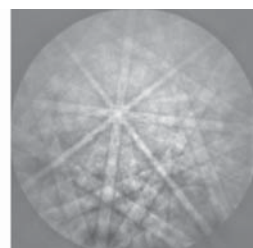


図2  $\alpha\text{-Fe}$  から得られる EBSD パターン例

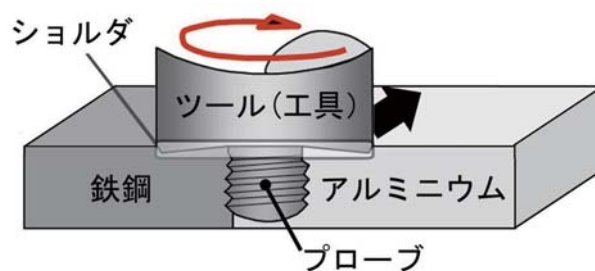


図3 摩擦攪拌接合 (FSW) の模式図

る高度化のためには、接合強度に影響を及ぼすIMCの構造解析が求められる。そこで、本報告では、 $1\mu\text{m}$ 以下の極微小領域におけるEBSDによる結晶解析結果を述べる。

#### 3.2 EPMAによるIMCの元素分析

2章で述べたように、EBSDパターンから結晶解析を行うためには、測定前に解析対象とする元素、もしくは化合物を指定しなければならない。本報告で解析対象としているIMC相は、主成分が鉄とアルミニウムで構成されていることが予想されるが、その組成比までは把握できていない。Pearson's Handbook<sup>9)</sup>よ

り、鉄とアルミニウムの化合物は表 1 に示す 5 つが考えられ、これらの化合物をさらに絞り込むために、FE-EPMA を用いて組織観察および元素分析を行った。

図 4(a), (b) は、接合部のツール配置とマクロ組織写真、図 4(c) は接合界面付近を 20000 倍に拡大した組織写真である。この組織観察の試料調整法としては、イオンミリングを採用している。図 4 に示す鉄鋼とアルミニウムのように、材料特性が大きく異なる複合材料を従来の湿式研磨により試料調整を行うと、硬い材料の研磨粉が軟らかい材料の表面を傷つけるため、高度解析が可能な表面状態に仕上げることは困難である。また、EBSD 解析では、極表面 (数十 nm) の回折線を捉えるため、表面に研磨によるひずみが残っている場合には格子面が乱れて回折線が得られないことになる。したがって、極微小領域の EBSD 解析を行うためには、イオンミリングによる試料調整法がより適している。イオンミリングは、ダイヤモンドなどの高硬度材料、高分子などの軟らかい材料等の断面出しが難しい薄い材料に対しても、簡単に高品質な鏡面試料を作製できるため、最近非常に注目されている技術となっている。

図 4(c) より、解析対象とする材料には、鉄鋼とアルミニウムの界面に厚さ約 1 $\mu$ m の IMC が存在していることがわかる。図 4(c) は組成の差をコントラストで表す反射電子像である (重い元素は明るいコントラストで、軽い元素は暗いコントラストで描写される) が、IMC 相の内部に着目すると、IMC 内部でもアルミニウム側に位置するやや暗いグレーの相 (以下 IMC1 と称す) と、鉄鋼側に位置するやや明るいグレーの相 (以下 IMC2 と称す) に分かれていることが観察された。そこで、FE-EPMA による元素分析を行った。図 5 は、図 4(c) と同じ視野のカラーマップである。FE-EPMA の元素分析により、約 1 $\mu$ m 厚さの IMC 相は確認できたが、図 4(c) で見られたような IMC 内で二つの相に分かれている様子は認識できなかった。さらに、図 6 には Al $\rightarrow$ IMC $\rightarrow$ Fe にかけて Fe 元素を線分析した結果を示す。図 5 と同様に各相の境界を明確にすること

表 1 Fe-Al 系の金属間化合物

	結晶系	Fe(at%)	Al(at%)
Fe <sub>3</sub> Al	立方晶	75	25
FeAl	立方晶	50	50
FeAl <sub>2</sub>	三斜晶	33	67
Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	斜方晶	29	71
FeAl <sub>3</sub>	単斜晶	25	75

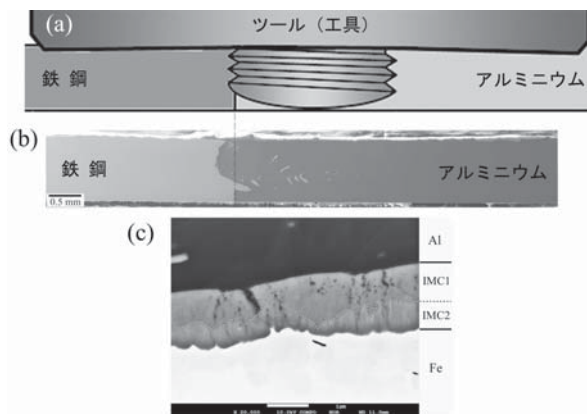


図 4 鉄鋼とアルミニウムの FSW 後の断面組織

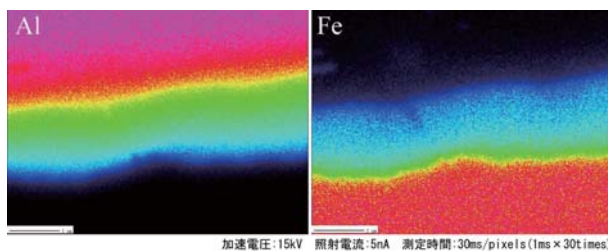


図 5 接合界面におけるカラーマップ [図 4(c) と同視野]

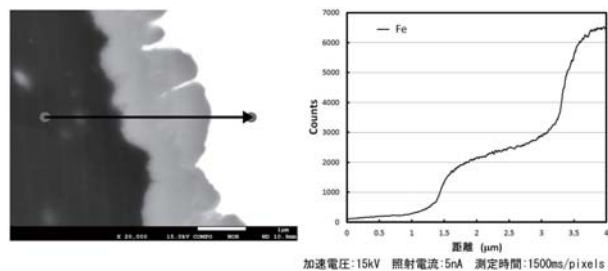


図 6 接合界面における線分析結果

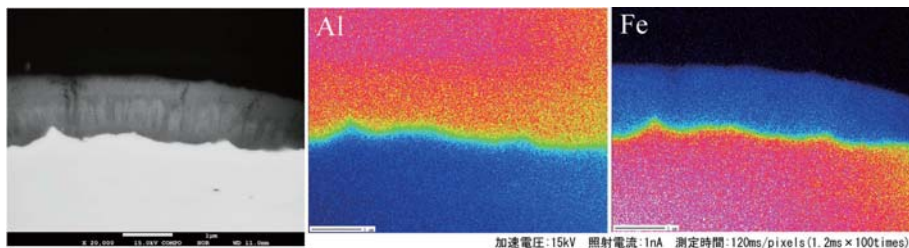


図 7 薄膜試料における接合界面の反射電子像およびカラーマップ

はできず、IMC 内では Fe が一様に変化する結果となり、組成比を明らかにすることは不可能であった。以上のように、FE-EPMA の元素分析は、汎用の EPMA よりは空間分解能に勝るが、反射電子像に比べて空間分解能が顕著に悪くなっていることがわかる。この理由として以下のことが考えられる。EPMA では、元素特有の波長を有する特性 X 線を検出して分析を行うが、特性 X 線は、電子線がバルク体に照射された位置のみでなく、その周囲に拡散した領域から発生する。この拡散領域は、試料を構成する元素にもよるが、1~数  $\mu\text{m}$  である。それゆえ、FE-EPMA で照射する電子線を細く絞って元素分析を行っても、電子線の拡散が広いため  $1\mu\text{m}$  以下の領域を明瞭に区別することができなかったと考えられる。

そこで、電子線の拡散を抑制し空間分解能を改善することを目的として、厚さ  $100\text{nm}$  以下の薄膜試料を作製して、EPMA の元素分析を行った。薄膜試料の作製は TEM 試料作製で用いられる FIB(Focus Ion Beam)で行った。図 7 に薄膜試料における反射電子像および元素マッピングを示す。図 7 の反射電子像より、図 4(c) と同様に、IMC 内部にはコントラストの異なる 2 つの相が存在することが認められた。元素マッピングでは、試料が非常に薄いため電子線の拡散が抑制され、図 5 と比較すると各相の界面がより鮮明になっていることがわかる。特に、Fe の元素マッピングでは、IMC 内において Fe 濃度が高い相と低い相の差をわずかに認識できている。さらに図 8 には、図 6 と同様に Al $\rightarrow$ IMC $\rightarrow$ Fe にかけて Fe 元素を線分析した結果を示す。図 6 と比較すると、各相の境界がより鮮明になっており、IMC 内部においてカウント数がわずかに異なる 2 つの領域が存在することがわかった。これらは、反射電子像で観察された IMC1 および IMC2 と考えられる。図 8 の強度比から、Fe と Al の組成比はおよそ 2:8 であり、さらに組成比が非常に近い相が 2 つ存在することから、表 1 より、IMC1 は  $\text{FeAl}_3$ (Fe:Al=0.25:0.75)、IMC2 は  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ (Fe:Al=0.29:0.71) と推察される。以上の結果より、薄膜試料を用いることにより、EPMA 分析の空間分解能が向上し、数百 nm の領域であれば、十分元素分析が可能であることがわかった。

### 3.3 EBSD による IMC の結晶構造解析

薄膜試料の EPMA を用いた元素分析により、IMC1 および IMC2 の組成を推察することができたが、EPMA のカウント数の比だけでは正確性がやや乏しい。そこで EBSD 解析によって IMC1 および IMC2 の結晶構造を調査した。図 9 に、EBSD 結果を基に結晶粒界をわかりやすく表示する Image Quality 像を示

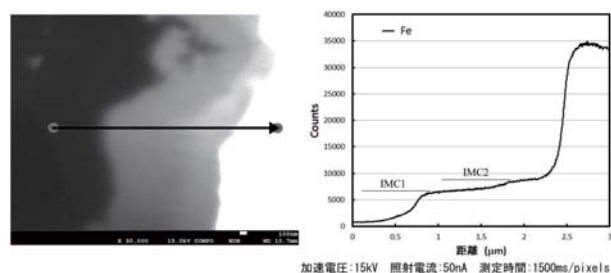


図 8 薄膜試料における接合界面の線分析結果

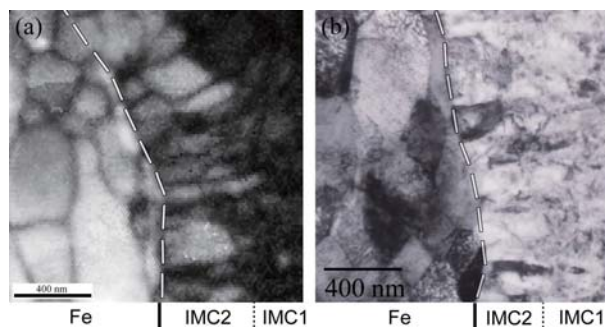


図 9 鉄鋼と IMC の界面における (a)Image Quality 像および (b)TEM 写真

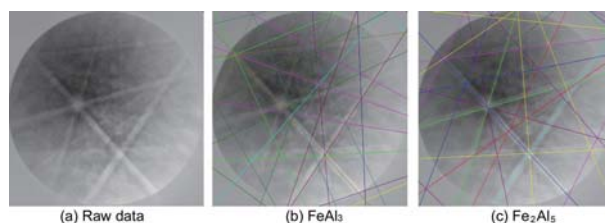


図 10 EBSD 解析によって得られる EBSD パターンを用いた結晶構造解析例 (a)IMC2 から得た EBSD パターン, (b) (a) の EBSD パターンに  $\text{FeAl}_3$  の EBSD パターンをフィッティングした結果, (c) (a) の EBSD パターンに  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  の EBSD パターンをフィッティングした結果

す。比較のため、同等の観察領域 (同視野ではない) および観察倍率での TEM 写真も示す。図 9(a) 中の破線が鉄鋼と IMC の界面であるが、鉄鋼側の結晶粒および数百 nm の IMC2 の結晶粒を描くことができおり、TEM 観察結果とも一致している。一方、図 9(a) の IMC1 の領域においては、EBSD パターンが不鮮明となり、明確な結晶粒を描写することができなかったが、TEM 観察より、IMC1 は数十 nm の非常に微細な結晶粒で構成されていることがわかった。

次に、EBSD パターンから結晶構造を同定する解析を行った。図 10 に、IMC2 から得られた菊池線を示す。EPMA の元素分析により、IMC は  $\text{FeAl}_3$  もしくは  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  であることが示唆されたため、IMC2 より得

られた EBSD パターンとこれら二つの IMC の EBSD パターンをフィッティングさせた結果を図 10(b) および (c) に示す。図より、 $\text{FeAl}_3$  をフィッティングした場合、一致する EBSD パターンは少ないが、 $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  の場合には多くの EBSD パターンが一致していることがわかり、EBSD による結晶構造解析からも、IMC2 は  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  であることが示された。一方、IMC1 については、明瞭な EBSD パターンを得ることができず、結晶構造解析を行うことができなかった。IMC1 は結晶粒径が数十 nm の非常に微細な結晶で構成されていることから、このような微細な結晶で EBSD 解析するためには電子線をさらに絞る高度な技術が必要になることがわかった。

#### 4. おわりに

SEM に付属する EBSD 装置を用いた極微小領域の結晶解析について検討を行った。EBSD 装置を用いることにより、TEM による結晶解析に必要とされる高度な知識や技術がなくても、比較的簡単に結晶構造を特定することができ、数百 nm の結晶粒であれば、EBSD による結晶構造解析が可能であることがわかった。

さらに、EBSD による結晶構造解析のためには、対象材料の組成を絞り込む必要があり、事前に成分分析を行うために、EPMA が必要不可欠な補助ツールとなること、また、通常の EPMA 分析の空間分解能は  $1\ \mu\text{m}$  以上であるが、薄膜化することにより空間分解能が向上し、数百 nm の結晶であれば明確に識別できることがわかった。

#### 参考文献

- 1) 日本表面化学会：電子プローブ・マイクロアナライザー、(1998) 丸善出版。
- 2) 鈴木清一：エレクトロニクス実装学会誌，**13** (2010) 469。
- 3) 森井 泰，藤田幾雄：溶接技術，**11** (1974) 20。
- 4) C. J. Dawes and W. M. Thomas: *Welding J.*, **75** (1996) 41。
- 5) T. Tanaka, T. Morishige and T. Hirata: *Scripta Materialia*, **61** (2009) 756。
- 6) 田中 努，森重大樹，平田智丈：溶接学会論文集，**29** (2011) 101。
- 7) 渡辺健彦，柳沢 敦，高山博史：溶接学会論文集，**22** (2004) 141。
- 8) 福本昌宏，椿 正己，下田陽一郎，安井利明：溶接学会論文集，**22** (2004) 309。
- 9) P. Villars: *Pearson's Handbook Desk Edition*, (1997) ASM International。