

走査電子顕微鏡を用いた鉄鋼微細組織の高分解能反射電子像観察

High Resolution Backscattered Electron Image Observation of Fine Structure in Steel Materials with a Scanning Electron Microscope

谷 山 明

Akira Taniyama

^a住友金属工業株式会社総合技術研究所

要 旨 最近、電界放射型電子銃を搭載した FE-SEM や極低加速電圧 SEM などの高性能 SEM が広く利用されるようになり、鉄鋼材料解析においてもその活用が期待されているが、試料作製や観察手法に関しては未だに従来の技術を引き続き利用している場合が多く、装置の性能や特性を十分に活かした状態で利用しているとは言い難い。本稿では、最近の高性能 SEM を鉄鋼材料観察に適用するための新しい試みとして取り組んでいる、高周波グロー放電によるアルゴンプラズマを用いた試料作製手法と、低出射角度で検出された反射電子像によるナノスケールサイズの微細組織の高分解能観察事例について紹介する。

キーワード：走査電子顕微鏡，高周波グロー放電，アルゴンプラズマ，反射電子，高分解能観察

1. はじめに

鉄鋼製品の研究開発や製造現場において、電子顕微鏡は素材および製品の表面および内部組織状態の解析、検査に広く用いられており、製品性能と品質の向上に大きく貢献してきた。特に、走査電子顕微鏡 (SEM) は、透過電子顕微鏡 (TEM) で用いられるような薄膜試料を必要とせず、バルク試料を用いて観察することができ、また、その像コントラストは光学顕微鏡像のように直感的に理解できるため、「高倍率観察可能な光学顕微鏡」のような感覚で利用されてきた。

近年、電界放射型の電子銃を搭載したいわゆる FE-SEM の普及により、SEM の像分解能は飛躍的に向上し、これまで TEM を用いて観察する必要があったナノスケールサイズの微細析出物や内部組織を十分に観察可能なレベルにまで性能が向上している。さらに、後方散乱電子回折 (EBSD) を用いることで結晶構造解析も可能である。最近では、極低加速での観察による極表面観察やユニークな反射電子検出器を用いた組成コントラストによる観察も可能となっている¹⁾。このような装置性能の向上に伴い、鉄鋼材料解析における SEM 観察の適用範囲の拡大が期待されているが、確かに EBSD を用いた方位解析は鋼材の局所領域における集合組織解析や粒界構造解析に広く用いられるようになったものの、組織形態や介在物・析出物形態などの内部組織解析では高性能な SEM の性能を十分に活かした組織観察が行われている

とは言い難い状況にある。すなわち、SEM は依然として、「高倍率観察可能な光学顕微鏡」として取り扱われている状況である。この理由として、光学顕微鏡で用いられてきた鏡面研磨と化学腐食、あるいは電解腐食という試料作製手法が組織観察用の一般的な方法として用いられているために材料表面の微細組織が変質し、高性能 SEM の性能を十分に引き出せていないこと、また、観察においても TEM 観察のように像コントラストの解釈を行うことなく単に試料表面の凹凸情報だけを得ることに終始してきたことなどが考えられる。したがって、高性能 SEM の性能を十分に引き出すためには、従来手法と異なる新しい試料作製手法や観察手法の開発が非常に重要となる。

本稿では、最近の高性能 SEM を鉄鋼材料の微細な組織観察の解析に適用するための新しい試みとして取り組んでいる、高周波グロー放電によるアルゴンプラズマを利用した新しい試料作製手法と、低出射角度で検出された反射電子像によるナノスケールサイズの微細組織の高分解能観察事例について紹介する。

2. 高周波グロー放電によるアルゴンプラズマを用いた SEM 観察試料作製

鉄鋼材料組織の SEM 観察では、光学顕微鏡による組織観察と同様に、バルク試料を鏡面研磨した後に化学腐食もしくは電解腐食を施し、結晶組織を反映する凹凸を生成させ観察を行う方法が一般的に用いられてきた。この方法では、組織の形態や大きさ、比較的粗大な介在物、析出物の形態を観察することが可能であるが、粒界・粒内に析出した微細析出物や粒界偏析層などを溶解してしまう場合があり、微細な内部

^a 〒 660-0891 兵庫県尼崎市扶桑町 1-8
TEL: 06-6489-5736; FAX: 06-6489-5960
2008 年 12 月 8 日受付

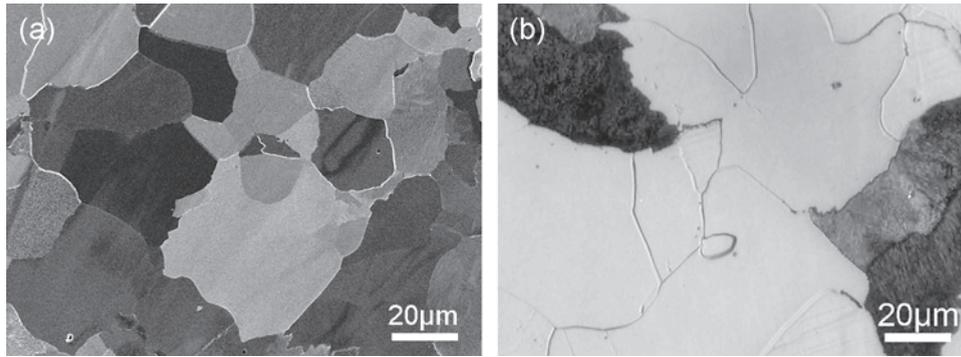


図1 アルゴンプラズマによる試料前処理と従来の化学研磨による試料前処理の比較
 (a) 鏡面研磨後、アルゴンプラズマを用いて表面処理（二次電子像）
 (b) 鏡面研磨後、腐食溶液（硝酸アルコール溶液）を用いて表面処理（光学顕微鏡像）

組織の観察には適さない。さらに、腐食後の表面には当然ながら腐食層が生成しており、チャンネルングコントラストを利用した結晶粒形態の観察やEBSDを利用した方位解析を行うことは難しい。

最近、高周波グロー放電によるアルゴンプラズマを用いた試料作製手法が提案されており²⁻⁴⁾、鉄鋼材料の組織観察にも利用され始めている²⁾。この方法では50 eV未満のエネルギーを有するアルゴンイオンを100 mA/cm²程度の高いイオン電流で試料表面に照射するので、試料表面へのダメージを最小限に抑えながら、高速に表面をスパッタリングできるという特徴を有している。図1(a)に鋼の表面を鏡面研磨後、高周波グロー放電によるアルゴンプラズマ処理を施してSEM観察した結果を示す。この鋼は、体心立方(bcc)構造の鉄からなるフェライト結晶と、鉄の炭化物であるセメンタイト(Fe₃C)結晶とフェライト結晶が層状のラメラ構造を呈するパーライト結晶で構成されている。鏡面研磨した試料表面を硝酸アルコール溶液で腐食して結晶組織を露出させて光学顕微鏡観察した結果(図1(b))と比較すると、アルゴンプラズマを用いた方法で得られた結晶粒形態の特徴は、従来手法を用いて得られる結果と同様であり、高周波グロー放電によるアルゴンプラズマで処理した場合でも、結晶粒形態の特徴を十分に反映した結果が得られることがわかる。また、結晶毎にコントラストが異なるが、これは結晶粒毎の方位の違いを示すチャンネルングコントラストが明瞭に得られているためであり、このままの状態でもEBSD測定に供することが可能であることを示唆している²⁾。図2にはフェライト結晶とパーライト結晶の粒界近傍を観察した結果を示す。粒界上やフェライト相内に析出した微細なセメンタイトが観察されており、パーライト組織の特徴であるセメンタイトラメラの様子も観察されている。

このように、高周波グロー放電によるアルゴンプラズマを用いた試料作製は、従来の化学腐食や電解研磨によって得られてきた結晶粒や粒界の形態に関する情報のみならず、結晶方位の情報や粒界、粒内に存在する微細な析出物、介在物の観察を可能にすることがわかる。また、化学研磨や電解研磨

のような有害な化学薬品を使用することがなく、また廃液も出ないことから、作業環境の改善や自然環境保全対策の面からも今後の活用が期待される。

3. 出射角度を制御した反射電子像を利用した微細組織の高分解能観察

走査電子顕微鏡を用いて得られる反射電子像のコントラストは材料の組成を良く反映するので、酸化物や硫化物、炭化物として鉄鋼材料中に存在する非金属介在物や析出物と母材の間のコントラスト差を用いてその存在形態を明瞭に観察することができる。その一方で、反射電子像の結像には試料表面から比較的深い領域で散乱された電子も影響するので、高分解能像を得るためには入射電子の試料内での広がりを小さくする必要がある。すなわち、高分解能像を得るためにはできるだけ低加速電圧での観察が必要である。しかしながら、鋼中介在物、析出物にはTi, V, Cr, Mnなどの比較的重い元素を含むことが多いため、それらをSEMに付属したEDSを用いて組成同定する場合には10 kV ~ 15 kV加速電圧下での

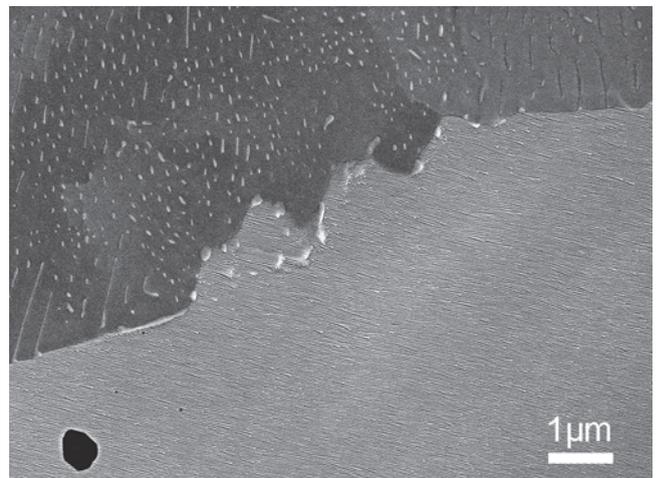
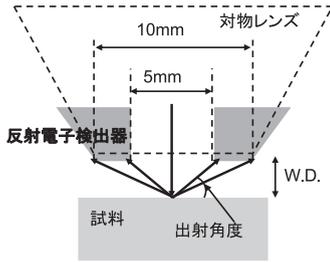


図2 アルゴンプラズマによる試料前処理を用いて得られた金属組織の観察例



反射電子検出器の検出角度範囲

W.D.	出射角度 (T. A.)
2mm	22 ~ 38 deg.
3mm	30 ~ 50 deg.
5mm	45 ~ 63 deg.
10mm	64 ~ 76 deg.
15mm	72 ~ 80 deg.

図3 反射電子検出器と試料位置との関係の模式図および反射電子検出器の検出角度範囲

分析が必要となる。したがって、同一視野で像観察と組成分析を行う場合には、観察時と分析時で加速電圧の変更を行うことになるが、観察途中での加速電圧の変更は単に作業が煩雑になるだけでなく、低加速電圧下で観察されていた微細な分析対象を高加速電圧下で見失う危険も伴う。よって、鉄鋼材料中に存在する非金属介在物や析出物の観察では、元素分析に必要な10 kV ~ 15 kVの加速電圧下で反射電子像の高分解能観察ができれば非常に利便性が高い。

最近、図3に示すように対物レンズ直下に装着できる円環状の反射電子検出器を装着したFE-SEMが市販されている。この検出器を用いれば、試料と対物レンズの距離（動作距離（W.D.））を変化させることで、反射電子の出射角度を

選択した像観察が可能である。図4には出射角度90°、すなわち、試料面の法線方向に射出した反射電子で結像した場合と、30° ~ 50°の範囲で射出した反射電子を用いて結像した場合の比較を示した。図中に矢印で示したように、入射電子の加速電圧が5 kVの場合には、試料面の法線方向に射出した反射電子で結像した場合も、30 ~ 50°の角度で射出した反射電子を用いて結像した場合も、50 nm径を下回る小さな析出物まで観察されており、反射電子の出射角度による分解能の差は少ない。また、低出射角度の反射電子で結像した場合の方が、試料表面の凹凸を反映するコントラストが得られていることがわかる。一方、加速電圧を17 kVまで大きくした場合、分解能差は歴然となり、出射角度90°の反射電子で結像した場合には微細な析出物は全く観察されないが、30 ~ 50°の角度で射出した反射電子を用いて結像した場合には、加速電圧5 kVの場合と比較すれば若干の分解能低下が認められるものの、依然として50 nm径の析出物が十分に観察されている。このような高分解能反射電子像が10 kV以上の加速電圧で得られる理由については、試料表面から小さな角度で射出する反射電子は主に表面近傍から発生しており、加速電圧を大きくした場合でも表面近傍では電子線の広がり小さいので、加速電圧の増加に伴う反射電子像の分解能低下が比較的小さくなるためと考えられる。

また、図5に、低合金機械構造用鋼（JIS SCM420）に熱

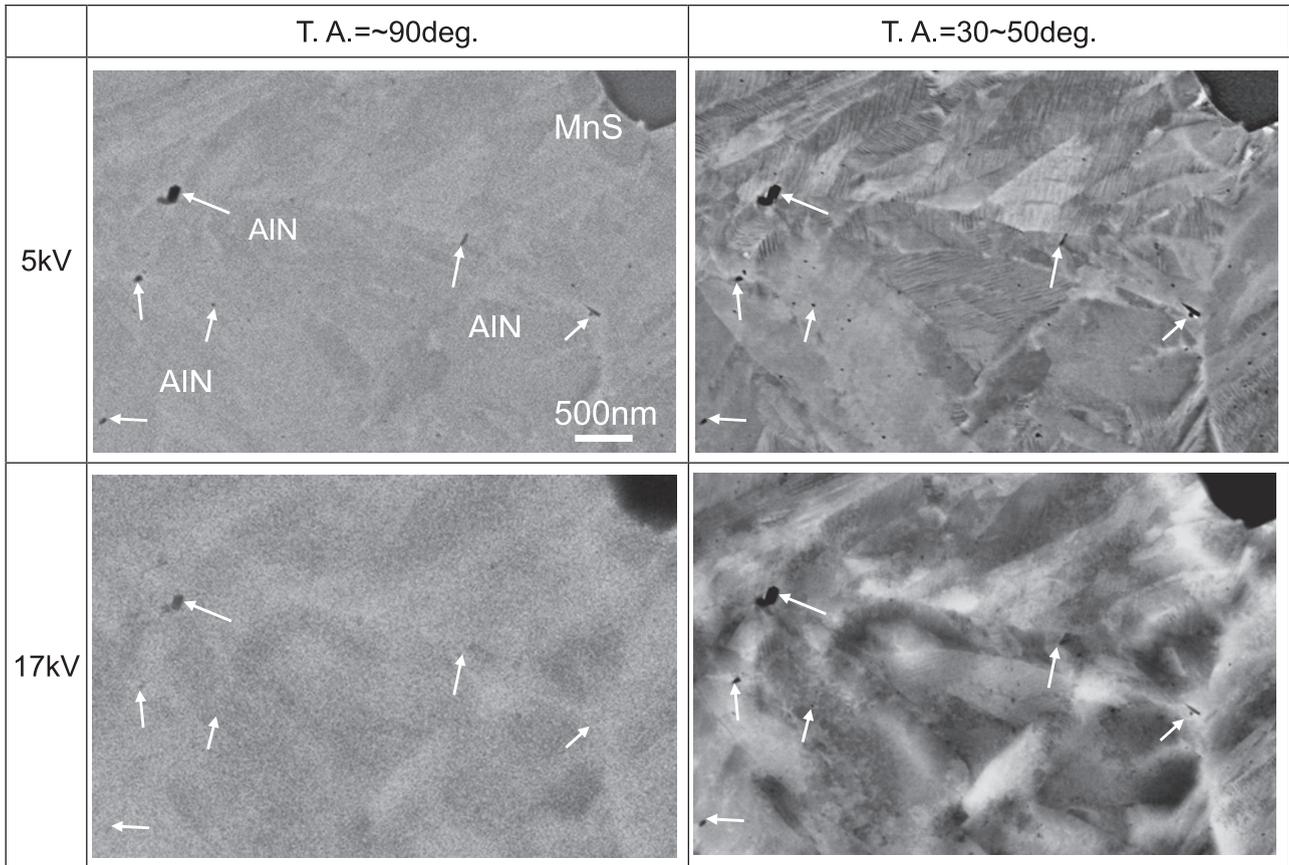


図4 反射電子の出射角度および入射電子の加速電圧による反射電子像の比較

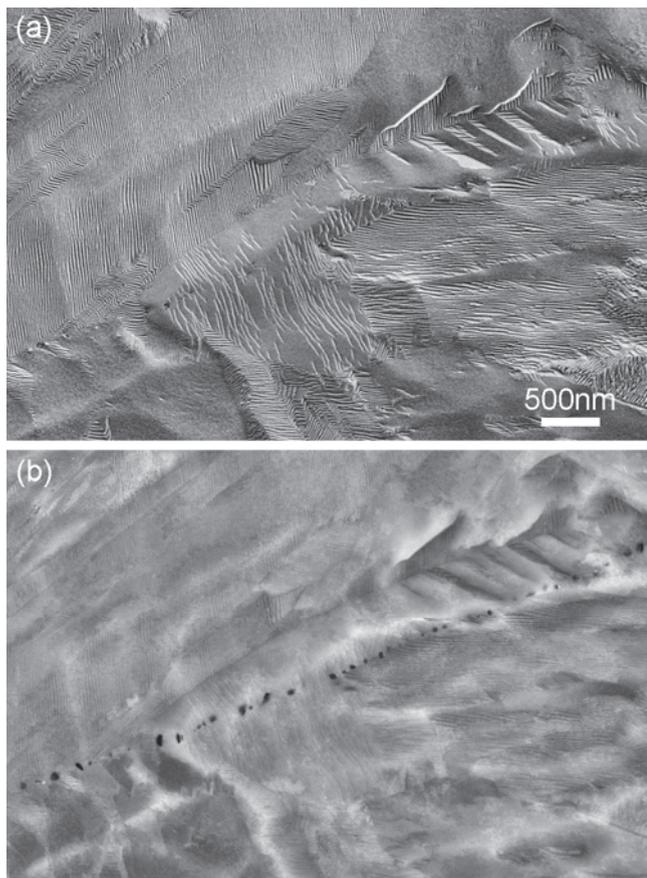


図5 低加速電圧二次電子像と低角度出射反射電子像の比較
 (a) 低加速電圧二次電子像 (加速電圧 1.4 kV)
 (b) 低角度出射反射電子像 (加速電圧 10 kV, 反射電子出射角度:
 30 ~ 50 deg.)

処理を施し、微細な MnS を析出させた試料の同一個所について、二次電子および低角度出射の反射電子を用いて観察した結果を比較した⁵⁾。二次電子を用いた観察(図 5(a))では、加速電圧を 1.4 kV にして表面敏感かつ高分解能観察可能な条件で観察を行ったが、観察領域内には析出物の存在を示唆する明瞭な像コントラストは得られなかった。一方、30° ~ 50° の低角度で出射した反射電子を用いた観察(図 5(b))では、加速電圧が 10 kV と比較的大きいにも関わらず、10 nm 径前後の微細な MnS が黒色の点として観察でき、それらが点列状に整列して存在している様子を観察することができた。図 5(b) を見た後に、再度、図 5(a) に目を移すと、同一個所に析出物らしきコントラストが見られていることがわ

かる。しかしながら、図 5(a) の像しか得られない場合には、よほど注意深く観察しない限りそれらの析出物を見落としてしまい、微細な MnS の析出はなかったという誤った情報を得ていた可能性が非常に高い。

以上のように、低角度出射の反射電子を用いて観察することにより、これまで分解能が低下すると考えられてきた 10 kV ~ 15 kV といった高い加速電圧での観察条件においても、微細な鋼中介在物や析出物を高分解能かつ明瞭に観察することが可能となる。また、観察された介在物や析出物に Ti, V, Cr, Mn などの比較的重い元素が含まれていても、加速電圧を変化させることなく EDS を用いた組成分析が行え、加速電圧を変更することに伴う煩雑な作業と分析対象を見失う危険性が大幅に低減されると考えられる。

4. おわりに

ここまで述べてきたように、試料作製や観察手法を工夫することで高性能な SEM が有する能力を十分引き出すことができ、従来であれば TEM 観察を必要していたようなナノスケールサイズの微細組織観察が比較的容易にできるようになってきた。SEM 観察の最大の魅力はバルク試料を利用できる点であり、鉄鋼材料の解析のようにその物性を把握するために広範囲に及ぶ領域の観察が必要な場合には非常に強力な観察手段となる。さらに、像コントラストが意味する物理的な意味を解釈できるようになれば、結晶粒や表面の形態観察だけでなく転位などの格子欠陥に関する情報を得ることも十分に期待でき、TEM と同レベルの観察手法となるであろう。SEM 観察像の像コントラストの解釈については、最近、顕微鏡学会においても議論され始めており⁶⁾、今後の展開が注目される。今後、SEM が鉄鋼材料解析において有効かつ不可欠な解析手法であり続けるためにも、試料作製手法と観察手法の両面から技術探索を続けることが必要である。

文 献

- 1) 立花繁明：顕微鏡, 43, No. 3, 174 (2008)
- 2) 清水健一, 谷山 明, 立花繁明, 三谷智明, 幅崎浩樹：工業材料, 54, No. 5, 82 (2006)
- 3) 清水健一, 高田幸路, 立花繁明, 三谷智明, 平野彰弘, 幅崎浩樹：工業材料, 54, No. 8, 86 (2006)
- 4) 三谷智明：分析化学, 57, No. 11, 859 (2008)
- 5) 谷山 明：材料とプロセス, 21, No. 6, 1555 (2008)
- 6) たとえば、日本顕微鏡学会「SEM 像の物理学」研究部会