

3次元アトムプローブによるアルミニウム合金中の ナノ組織解析

廣澤 渉一*・小椋 智**・芹澤 愛***
小宮 良樹****・里 達雄*****

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 64, No. 11 (2014), 542-550
© 2014 The Japan Institute of Light Metals

Nano-scale microstructural analysis of aluminum alloys by three-dimensional atom probe

Shoichi HIROSAWA*, Tomo OGURA**, Ai SERIZAWA***
Yoshiki KOMIYA**** and Tatsuo SATO*****

Keywords: atom probe, aluminum alloy, microstructure, nanocluster, precipitation

1. はじめに

3次元アトムプローブ (three-dimensional atom probe, 以下3DAPと呼ぶ) は, 材料内部の元素分布を原子レベルで3次元的にイメージングできる微細領域分析装置であり, 1988年にオックスフォード大学のグループ¹⁾によって初めて実用化されて以来, 多くの有益な知見をもたらしている。これは, 3DAPが高い空間分解能 (分析深さ方向で<1 nm, 分析面内方向で数 nm) と優れた質量分解能 (後述するマスプロファイルの半値幅で>500) を併せ持つためであり, 試料内部を実空間で解析できるという, 他の分析装置にはないユニークな特徴も有している。

本稿では, すでにいくつかの良書^{2)~4)}によって解説がなされている3DAPを用いた分析法 (3DAP分析) について, その原理や特徴を概説し, 分析時ならびにデータ解析時に生じるアーチファクト (偽所見) についても注意を喚起した後に, これまでに著者らが行ってきた各種アルミニウム合金材料のナノ組織解析結果の例を紹介する。

2. 分析の手順と原理

2.1 試料作製

3DAP分析を行うためには, 先端の局率半径が10~100 nm程度の針状試料を作製する必要があり, 電解研磨法や収束イオンビーム (FIB) 法^{3), 4)} が用いられることが多い。特に後者は, 分析したい領域を針先端から数10 nm以内の位置に選択的に配置するのに有効であり, 多層薄膜界面や異相界面,

結晶粒界近傍のナノ組織解析には不可欠な手法となっている^{5), 6)}。

2.2 FIM観察

3DAP装置の多くには, 分析を行う超高真空チャンバ内にHeやAr, Neなどのイメージングガスを導入するためのガスラインが併設されており, 分析を行う前に電界イオン顕微鏡 (FIM) 像を観察することで, 試料表面の酸化膜の除去ならびに分析方位, 領域の選択が可能である。図1(a), (b) は, fcc構造をもつ針状試料先端の原子配列モデル (ボールモデルと呼ばれる)²⁾ および純アルミニウムのFIM像である。図1(a)で白く示された試料表面の突出した原子位置 (エッジやキンクに対応する) で高電界が生じ, イメージングガスが優先的にイオン化して (電界イオン化現象), 蛍光板上に同心円状の輝点が形成される (図1(b))。そして, この試料原子の配列を投影した輝点の対称性から, 試料先端の結晶学的方位を同定し, 3DAP分析に適した低指数面近傍の分析領域を選択する (例えば, 図1(b)に四角で示した領域)。なお, 近年開発された広角 (wide-angle) 型アトムプローブ装置を用いる場合には, 必ずしもFIM観察を行わなくても, 後述するアトムマップから試料の結晶学的方位を知ることが可能である (図1(c))。

2.3 3DAP分析

一方, 3DAP分析を行う場合には, 電界蒸発現象と呼ばれる高電界下における試料原子そのもののイオン化現象を利用する。すなわち, FIM観察で用いたイメージングガスを十分に排気した後に, 定常電圧に15~25% (この割合をパルスフ

*横浜国立大学大学院工学研究院 (〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5)。Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Yokohama National University (79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240-8501). E-mail: hirosawa@ynu.ac.jp

**大阪大学大学院工学研究科 (吹田市)。Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University (Suita-shi, Osaka).

***芝浦工業大学工学部材料工学科 (東京都)。Department of Materials Science and Engineering, Shibaura Institute of Technology (Koto-ku, Tokyo).

****日本大学理工学部航空宇宙工学科 (船橋市)。Department of Aerospace Engineering, Nihon University (Funabashi-shi, Chiba).

*****東京工業大学精密工学研究所 (横浜市)。Precision and Intelligence Laboratory, Tokyo Institute of Technology (Midori-ku, Yokohama).

受付日:平成26年6月4日 受理日:平成26年7月11日

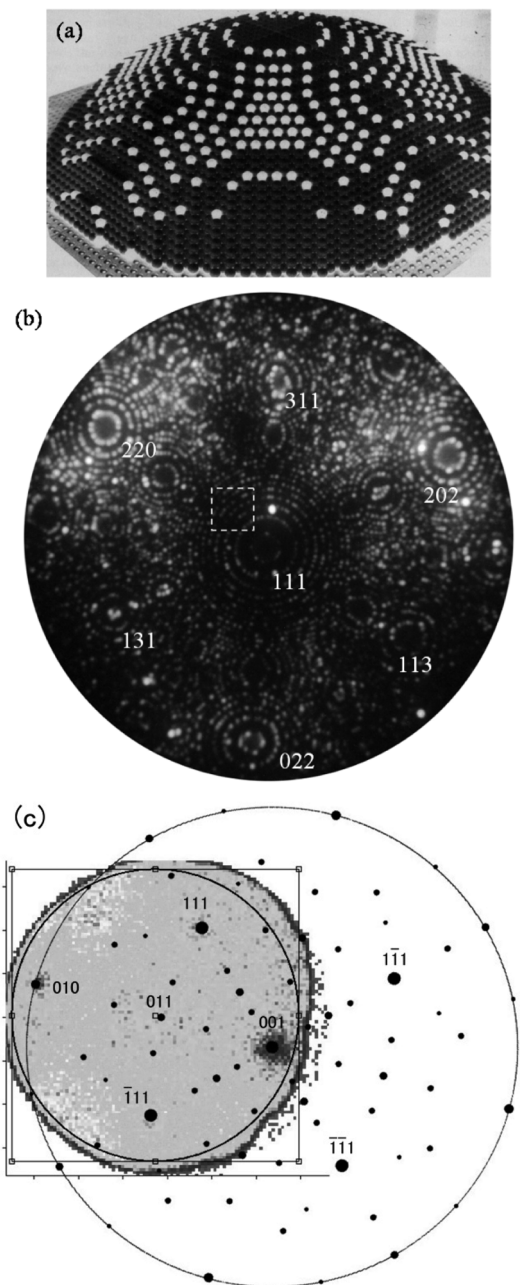


図1 fcc構造をもつ針状試料先端のボールモデル²⁾(a)と純アルミニウムのFIM像(b)。広角型アトムプローブの場合には、アトムマップ(c)から結晶方位を知ることができる

ラクションと呼ぶ)のパルス電圧を重ねて印加し、試料表面の原子を断続的にイオン化させる。そして、図2に示した飛行経路を通った各イオンを位置敏感型検出器によって検出し、パルス電圧が印加されてイオンが試料表面を飛び出してから、検出器に到達するまでの飛行時間をもとに、イオンの質量すなわち原子種(元素)を同定する。さらに、電界蒸発現象が試料表面のエッジやキックの位置から規則的に起こる性質を利用して、イオンの到達場所を示す2次元マップに適宜深さ方向の座標を与え、最終的に解析ソフトウェアを用いて数百~数千万イオンにもなる3次元アトムマップを構築する。ただし、その際以下に挙げるようなアーチファクトが生じうることを認識し、細心の注意を払って解析を行うことが重要となる。

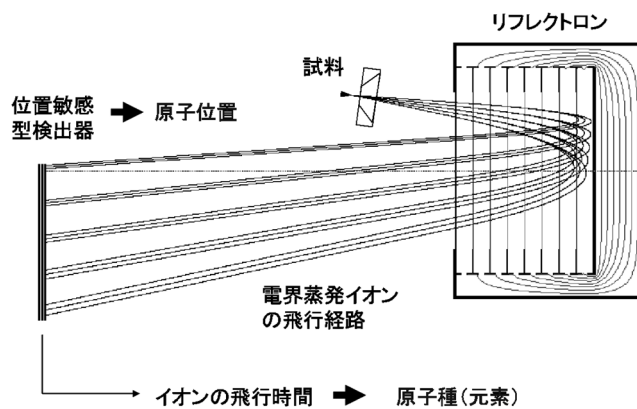


図2 リフレクトロンを用いたエネルギー補償型3DAP装置のレイアウトおよび分析原理

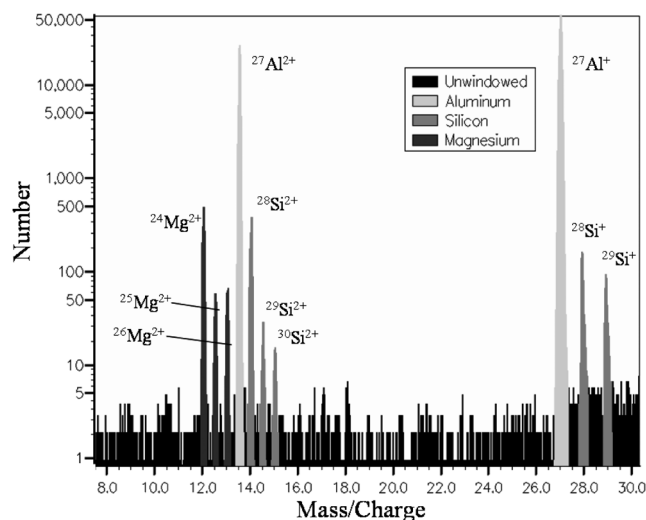


図3 Al-Mg-Si合金のマスペロファイル

3. データ解析とアーチファクト

3.1 合金組成

3DAP分析結果の解析は、通常以下の手順で行う。まず、分析データをコンピュータに読み込んだ後に、検出された全イオンの質量/電荷比の頻度分布曲線(マスペロファイルと呼ばれる)を描き、解析者が各ピークに対応する元素をひとつずつ指定して、検出したイオンの原子種を同定する(ウィンドウをかけるという)。図3は、リフレクトロンを用いたエネルギー補償型アトムプローブ(図2)によって得られたAl-Mg-Si合金のマスペロファイルにウィンドウをかけた例である。各ピークはそれぞれAl, MgまたはSiとして同定されており、原子番号が並んだこれらの元素の同位体がすべて分離できるほど質量分解能が高いことがわかる(半値幅で>500)。また、3DAP分析ではLiなどの軽元素も同定できるため、エネルギー分散型X線分析(EDX)などでは検出、分離が困難な元素を含む合金であっても、組成の定量評価が可能である。さらに、合金組織が比較的均一な場合には(例えば、過飽和固溶体や濃度変動が小さい相分解初期組織など)、ウィンドウをかけた後の分析体積内の合金組成をバルク組成と比較することで、分析条件(分析温度およびパルスフラクション)が適切であったか否かを判断することがで

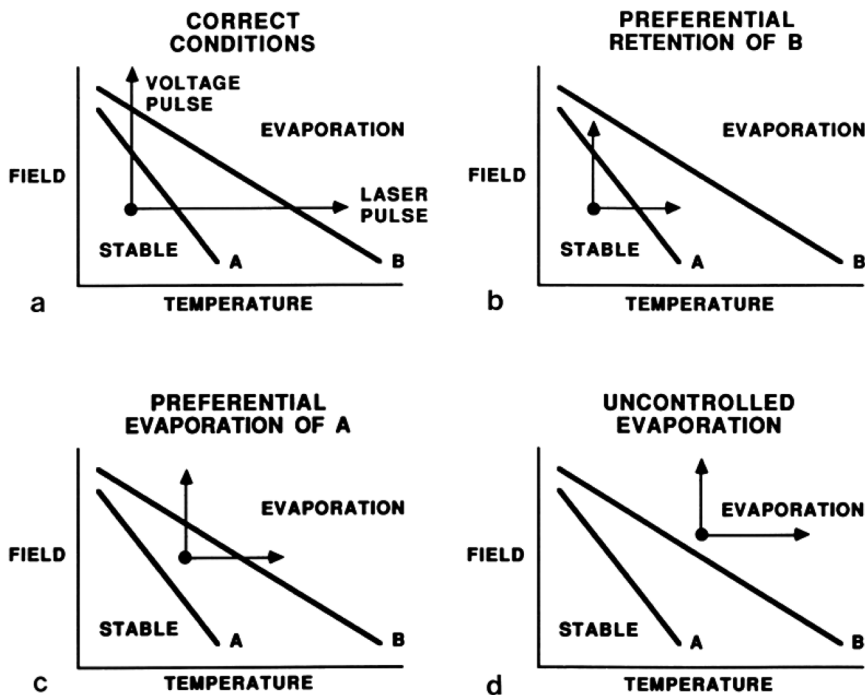


図4 A-B二元合金の電界蒸発現象に及ぼす分析温度ならびに電界強度の影響²⁾。電界強度 F は $F=V/kr$ 式で印加電圧 V と関係付けられる(ここで、 k は定数(≈ 5), r は試料の曲率半径)

きる。図4に、A-B二元合金で生じる電界蒸発現象の分析条件依存性を模式的に示す²⁾。パルス電圧印加時にA, B両原子が同時に電界蒸発するためには、図4aの縦矢印のような分析温度と電界強度が必要であり、B原子がまったく電界蒸発しない(図4b)、A原子が優先的に電界蒸発する(図4c)または印加電圧に関係なく常に両原子が電界蒸発する(図4d)ような分析条件を避けなくてはならない。

表1に、3DAP分析時およびデータ解析時に生じうるアーチファクトとその原因、対策法を示す。分析条件の最適化のほかにも、アーチファクトを除去または軽減するための様々な対策や検証が必要であり、例えば図3の各ピークの大きさを、自然界に存在する同位体の存在比と比較することで、分析チャンバ内の残留水素ガスの影響を確かめることができる(すなわち、真空度が低いと $^{28}\text{Si}^+$ と同じ質量/電荷比の位置に $^{28}\text{AlH}^+$ のピークが重なり、合金組成やSiの同位体比にずれが生じてしまう)。また、装置に不可避的に入り込む電氣的ノイズの影響に関しても、ウィンドウがかからなかったイオン数の割合を評価することで、その分析が高い精度で行われたか否かを判断することが可能である(例えば、図3でウィンドウがかからなかった電氣的ノイズに起因するバックグラウンドは、全検出イオン数の高々1.5%程度であり、装置に組込まれたプリアンプが最適に設定されていたことを示唆している)。

3.2 アトムマップ

次に、得られた各イオンの原子種ならびに座標の情報をもとに、アトムマップを構築する手順について説明する。アトムマップを正しく描写するためには、分析深さ方向のスケールリングが重要であるが、著者らが用いている解析ソフトウェアでは、①印加電圧10kVにおける試料先端の局率半径、②コンプレッションファクタ²⁾、③ 1nm^3 当たりの試料内の原子数、および④検出効率(リフレクトロンメッシュや検出器

表1 3DAP分析時およびデータ解析時に生じうるアーチファクトとその原因、対策法

アーチファクト	原因	対策法	
外的な (extrinsic) 要因	合金組成のずれ	分析条件の不 適(温度、パルス フラクシオンなど)	既知の合金組成をもつ 試料を分析し、最適化 する
	同位体比のずれ	試料原子が分析 チャンバ内の残留 水素ガスと結合し て、電界蒸発する ため	チャンバ内の真空度 を上げる。より高温で ベーキングできる材質 でチャンバを作製する
	合金元素以外の 元素の検出		
	検出効率の低下	電氣的ノイズの混 入	検出器のイオン入射シ ングナルに対して、ADC プリアンプのしきい値 を最適化する
	質量分解能の低 下		
分析体積のスケ ーリング	解析パラメータの 設定不適(試料 先端の局率半径、 コンプレッション ファクタ、検出効 率)	分析深さ方向に垂直な 原子面の面間隔を文献 値と比較し、最適化す る	
内的な (intrinsic) 要因	分析面内方向の 空間分解能の低 下	電界蒸発時に生じ る蒸発収差	できるだけ低指数面 ポールの中心を避けて 分析する
	析出物の形状、 サイズ、組成の ずれ	元素固有の電界蒸 発強度の違い(局 所拡大効果) ^{2),3)}	例えば、Blavetteらの 補正法 ⁷⁾ を用いて真の 析出物の情報を引き出 す
	同位体比のずれ	同じ質量/電荷比 をもつ元素の存在	分離不可能

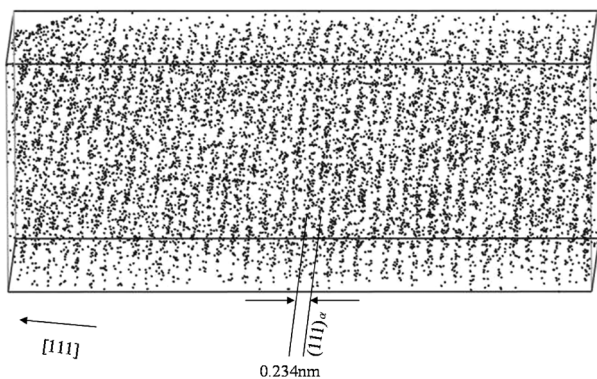


図5 [111]_a方向から分析した純アルミニウムのアトムマップ

前面のマルチチャンネルプレートの有効面積率のために失われるイオンを差し引いた分析効率)の4つを解析パラメータとして入力する。このうち②, ③については, 装置のレイアウトならびに分析する試料によって決まる値であり, アルミニウム合金の場合には, アルミニウムの原子充填密度~60個/nm³を③の値として入力する。一方, ①については, 別途に透過型電子顕微鏡 (TEM) などで実測した曲率半径を用いるとよいが, 同じ合金でも試料先端の方位によって若干局率半径が異なる点には注意が必要である。さらに, 評価が困難な④については, アトムマップで描かれる分析深さ方向に垂直な原子面の間隔が, 文献値と等しくなるよう値を調整するため, 通常50%前後の値を用いることが多い。図5は, 図1(b)の四角で示した(111)_a極付近を分析して得られた純アルミニウムのアトムマップである。[111]_a方向に垂直に一原子層ずつAl原子が配列しているのが観察され, 解析パラメータの最適化によって, その間隔が(111)_a面の面間隔($d=0.234\text{nm}$)と等しくなっていることがわかる。そのため, 3DAPの空間分解能は, 分析深さ方向ではサブナノメートルオーダーであり, 分析面内方向でも, 電界蒸発時に生じる蒸発収差^{3),4)}のために若干分解能が低下するものの, 数nm程度であると考えられている。なお, 約50%程度という検出効率からもわかるように, アトムマップでは実際に試料内部に存在する原子の約半分しか描写されておらず, そのため試料の結晶構造や原子空孔などの情報を引き出すことは極めて困難となっている。

3.3 ナノ組織を特徴付ける各種組織因子

3DAPは, 試料内部のナノクラスタやナノ析出物 (例えばGuinier-Preston (GP) ゾーン) などの溶質原子集合体を検出することができ, 表2に示すような合金内部のナノ組織を特徴付ける各種組織因子を定量評価することが可能である。そこで以下では, これまでに著者らが行ってきた各種アルミニウム合金材料のナノ組織解析結果の例を挙げ, 様々な評価法によって得られた組織因子を順に紹介する。

4. ナノ組織解析結果の例

4.1 Al-Zn合金のナノ組織解析

典型的な二相分離型の相分解挙動を示すAl-Zn合金の相分解初期に形成する溶質集合体に着目し, その形成-成長過程を3DAPで解析した。図6に, Al-4.9at%Zn合金を293Kで時効した際のZn原子のアトムマップを示す⁸⁾。TEMでは検出

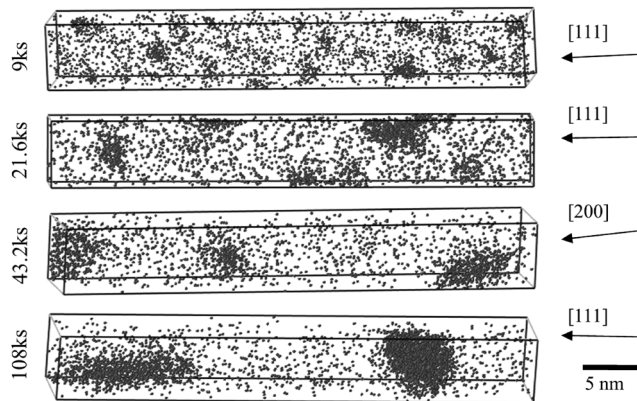


図6 Al-4.9at%Zn合金を293Kで時効した際のアトムマップ。Zn原子を黒点で表しており, 見やすさのためAl原子は描写していない⁸⁾

表2 合金のナノ組織を特徴付ける組織因子とその評価法

組織因子		評価法
ナノクラスタ・ナノ析出物	サイズ (平均, 分布)	アトムマップ, 相関関数
	数密度, 平均粒子間距離	アトムマップ, 相関関数
	体積率	アトムマップ
	形状	アトムマップ, 等濃度曲面表示
	組成	アトムマップ, 濃度プロファイル, ラダープロット
	内部構造 (規則構造)	アトムマップ, 2元分割表解析, 動径分布関数
	界面構造 (組成変化幅, 偏析)	濃度プロファイル, ラダープロット, 等濃度曲面表示
その他	母相中の残留溶質濃度	アトムマップ
	原子間の相関	度数分布解析, 2元分割表解析, 動径分布関数

が困難な数nm程度の溶質集合体が時効初期から形成し, 時効時間の経過とともに成長していることがわかる。図7に, 溶質集合体内部のZn濃度のサイズ依存性を示す。ここで, Zn濃度は空間分解能が最も高い分析深さ方向に平行なZn濃度プロファイルから算出し, 一方サイズは溶質集合体と等体積の球相当直径 d として評価した⁸⁾。図7より, 時効時間にかかわらず, d が小さい場合にはZn濃度のばらつきが大きく, $d > \sim 7\text{nm}$ ではほぼ一定のZn濃度 ($\sim 60\text{at}\%Zn$) となることがわかる。すなわち, $d > \sim 7\text{nm}$ の大きさをもつ溶質集合体は, 一定の内部Zn濃度をもって準安定に存在するGPゾーンとみなせるのに対して, $d < \sim 7\text{nm}$ の大きさをもつ溶質集合体は, 未だ固有の溶質濃度をもたないナノクラスタと定義することができる。このように, 3DAP分析はX線小角散乱法 (SAXS) で得られる平均化された値とは異なり, 溶質集合体個々のサイズや濃度を定量評価できるため, ナノクラスタとGPゾーンを明確に区別することも可能である。

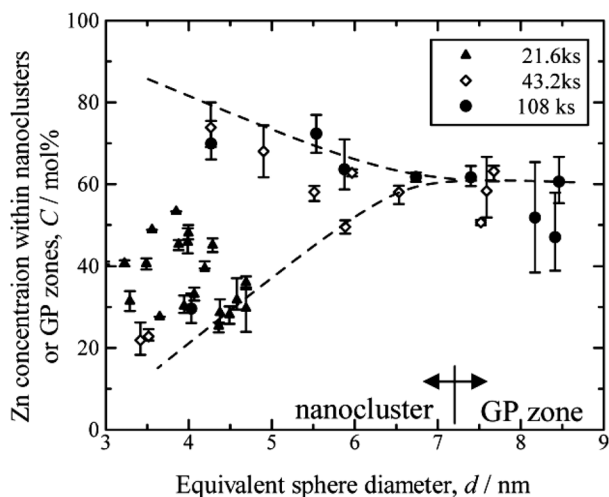


図7 Al-4.9at%Zn合金を293Kで各時間時効した際の溶質集合体内部のZn濃度のサイズ依存性⁸⁾

4.2 Al-Mg-Si合金のナノ組織解析

自動車用ボディパネル材料として使用されているAl-Mg-Si系合金は、製造工程中の焼付け塗装処理時に耐力が増加するバークハード性(BH性)を有するが、溶体化・焼入れ後に室温で保持すると、自然時効の経過とともにその後のBH性が低下する、いわゆる二段時効の負の効果を示すことが知られている。一方、その工業的な解決法の一つとして、373K程度の予備時効処理が有効であるとされており⁹⁾、両時効温度で形成する2種類のナノクラスタ(クラスタ(1)、クラスタ(2))に関する詳細な知見が求められていた。

図8に、過剰Si型Al-0.95%Mg-0.81at%Si合金を室温および373Kで各時間時効した際の原子マップを示す¹⁰⁾。Maximum separation法¹¹⁾を用いたクラスタ解析を行うことで、ナノクラスタを構成しているMgやSi原子と、母相中に固溶しているそれらを区別することができ、TEMでは観察できないこれら微小なナノクラスタが、両時効温度における硬化の原因になっていることが示唆される。図9に、時効時間の経過に伴う両ナノクラスタの組成およびサイズ変化を示す(なお、クラスタの構成要素としては、他にAl原子や空孔などが考えられるが、本解析では組成をMg/Si比、サイズをMg+Si原子数と定義して評価を行った)¹⁰⁾。室温で形成するクラスタ(1)は、 7.88×10^4 ksという長時間時効後もほとんどサイズが増加せず、依然として組成の大きなばらつきを示すのに対し(図9(a))、373Kで形成するクラスタ(2)は、時効時間の経過に伴って著しいサイズの増加、およびそれに伴うMg/Si比の収束を起こすことがわかる(図9(b))。その後の詳細な解析により、クラスタ(1)は433KのBH温度でも復元せず、母相中の固溶Mg、Si量を減少させることで強化相である β'' 相の数密度の低下、二段時効の負の効果を引き起こすのに対し、クラスタ(2)は拡散律速による成長の容易さ、および β'' 相との組成の類似性から、 β'' 相へと連続的に遷移することが示唆された¹⁰⁾。このようなナノメートルオーダーでの化学分析も3DAPの強みのひとつであり、組成やサイズに起因するナノクラスタの熱的安定性や β'' 相への遷移のしやすさの違いによって、本系合金の複雑な多段時効硬化挙動が説明できるものと考えている。

4.3 Al-Mg-Cu(-Ag)合金のナノ組織解析

Al-Mg-Si系合金と並んで自動車用ボディパネル材料として使用されているAl-Mg合金に、Cuおよび微量のAgを添加すると、BH性を付与、向上させることが可能である。これは、結晶粒界や転位上に不均一析出する S' -Al₂CuMg相に代わって、粒内に粒状のZ-AlMgCuAg相が微細分散するためであり、相分解初期に形成するナノクラスタと深く関連している¹²⁾。

図10は、Al-3%Mg-1%Cu-0.4%Ag合金の溶体化・焼入れま(A.Q.) およびバークハード温度である443Kで種々の時間時効した際の原子マップである。三元合金とは異なり、1.8または3.6ksという短時間時効でも3~4nm程度のナノクラスタが明瞭に観察され、Ag添加によってクラスタ形成が著しく促進されることがわかる¹²⁾。また、クラスタの組成についても、時効初期ではCuよりもMgやAg濃度の方が高く、主にMg/Agクラスタが形成しているのに対し、時効時間が経過すると次第にCu原子が取り込まれてMg/Cu/Agクラスタ、そしてZ相へと相分解することが明らかとなった(図11)¹²⁾。このAgを含むナノクラスタは、Z相の優先核生成サイトとして働き、Z相の数密度の増加がAg添加合金の著しい硬化を引き起こしたものと考えられる。なお、このようなAg原子の特徴的な挙動は、著者らが提案する「相互作用エネルギーマップ」¹³⁾によって説明でき、マイクロアロイングによるアルミニウム合金の特性改善の好例となっている。

4.4 Al-Ni-Gd系金属ガラスのナノ組織解析

メルトスピニング法によって作製されたAl-Ni-Gd系金属ガラスは、冷却速度や合金組成に依存して複雑なナノ組織をもつことが知られている¹⁴⁾。図12は、Al₉₀Ni₃Gd₇合金単ロールメルトスパンリボン材(冷却速度 $\sim 10^6$ K/s、膜厚 $\sim 25 \mu\text{m}$)の高分解能透過電顕(HRTEM)像および2つの異なる視野から得られた対応するFFT像である¹⁵⁾。HRTEM像でmazeコントラストを呈する視野からは、アモルファス構造に特有なハローパターンをもつFFT像が得られ(図12(b))、一方HRTEM像で輝点の配列に周期性が見られる視野からは、fcc α -Al相に対応する回折スポットをもつFFT像が得られた(図12(c))。これは、アモルファス母相中に α -Al相粒子が微細分散していることを示唆しており、得られたナノ組織の詳細、例えばナノ結晶粒子の形状やサイズ、分布状態、NiやGdの偏析挙動などの知見が求められていた。

図13に、同じメルトスパンリボン材の3DAP分析結果¹⁵⁾を示す。図13(a)、(b)の原子マップからはNiおよびGd原子の空間的な偏りを確認することは困難であるが、図13(c)の等濃度曲面表示によって、数nmのサイズをもつAl濃度の高い粒子が試料内に高密度に分布していることが明らかになった。HRTEM観察結果(図12)との比較から、このナノ粒子は α -Al相であると考えられ、内部には平衡濃度よりは多量であるが、バルク組成よりは少量の ~ 1 at%Ni、 ~ 4 at%Gdが固溶していることがわかった(図13(e))。一方、ナノ結晶粒子を取り囲むアモルファス母相(図13(d))には、逆にナノ結晶粒子から排出されたNiやGdが濃縮し、アモルファス母相との界面に高濃度に偏析することが確かめられた(図13(e) 矢印)。このように、HRTEM観察を併用することで、3DAPの分析結果を解釈する際に必要となる相同定に関する

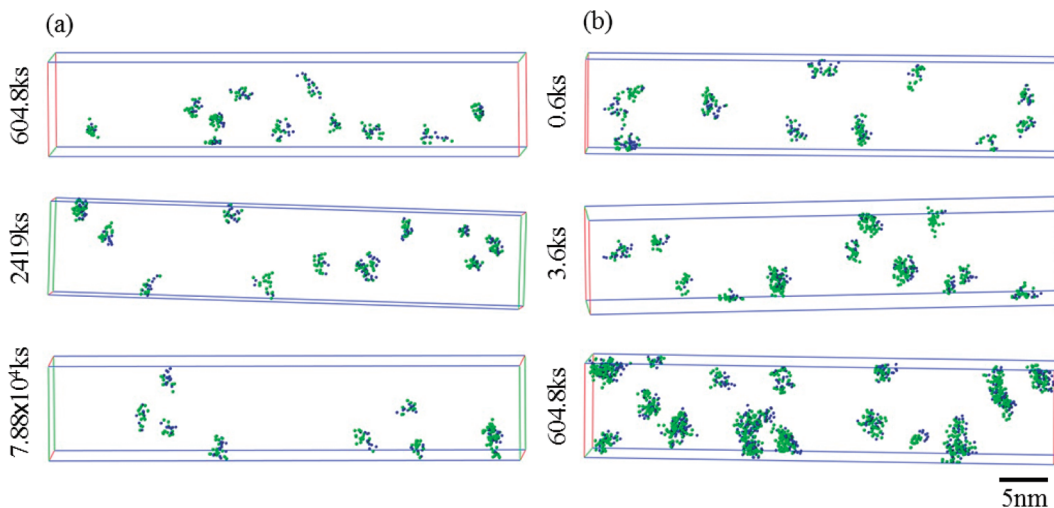


図8 過剰Si型Al-Mg-Si合金を室温 (a) および373K (b) で各時間時効した際のアトムマップ¹⁰⁾。クラスタ解析後のナノクラスタの分布をMg, Si原子をそれぞれ緑点, 青点として示す

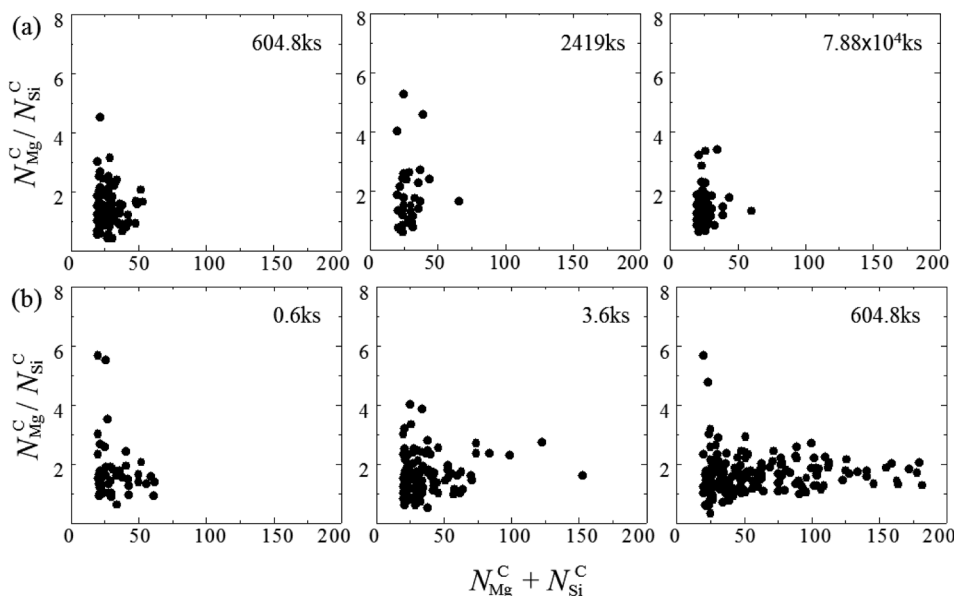


図9 過剰Si型Al-Mg-Si合金を室温 (a) および373K (b) で各時間時効した際に形成するナノクラスタの組成 (N_{Mg}^C/N_{Si}^C) ならびにサイズ ($N_{Mg}^C+N_{Si}^C$) 分布¹⁰⁾

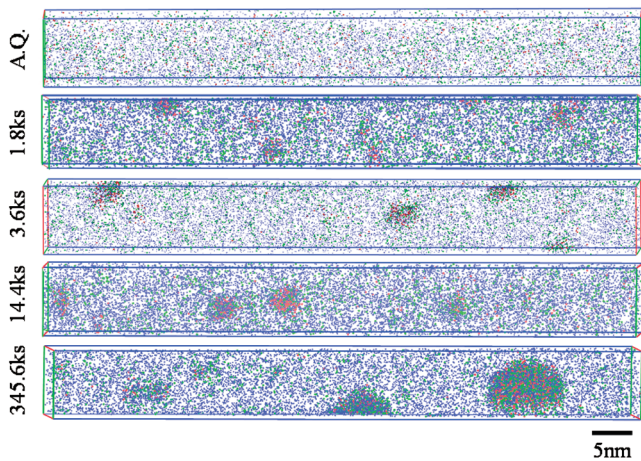


図10 Al-Mg-Cu-Ag合金を443Kで各時間時効した際のアトムマップ¹²⁾。Mg, Cu, Ag原子をそれぞれ青点, 緑点, 赤点で表す

情報を引き出すことができ、アルミニウム合金中のナノ組織解析をより高度に行うことが可能である。

4.5 Al-Zn-Mg合金の結晶粒界近傍のナノ組織解析

熱処理型アルミニウム合金では、粒内に析出相が微細分散する時効処理条件であっても、結晶粒界近傍ではほとんど析出が起らない無析出帯 (precipitate free zone, 以下PFZと呼ぶ) が形成することがある。図14は、Al-2at%Zn-1.9at%Mg合金を433Kで時効した際の結晶粒界近傍のTEM組織、および粒内ならびにPFZ内部のナノインデンテーション硬さを示す¹⁶⁾。時効時間の経過とともに、粒内では η'/η 相の析出・成長によって硬さの増加および減少が生じるのに対し、PFZ内部では時効初期から単調に軟化することがわかる。この理由としては、粗大な安定相の粒界析出によって、結晶粒界近傍の溶質原子濃度が減少し、固溶強化の寄与が低減したことが挙げられるが (溶質枯渇説)、粒界析出が顕著でない時効初期に形成するPFZについては不明な点が多かった。

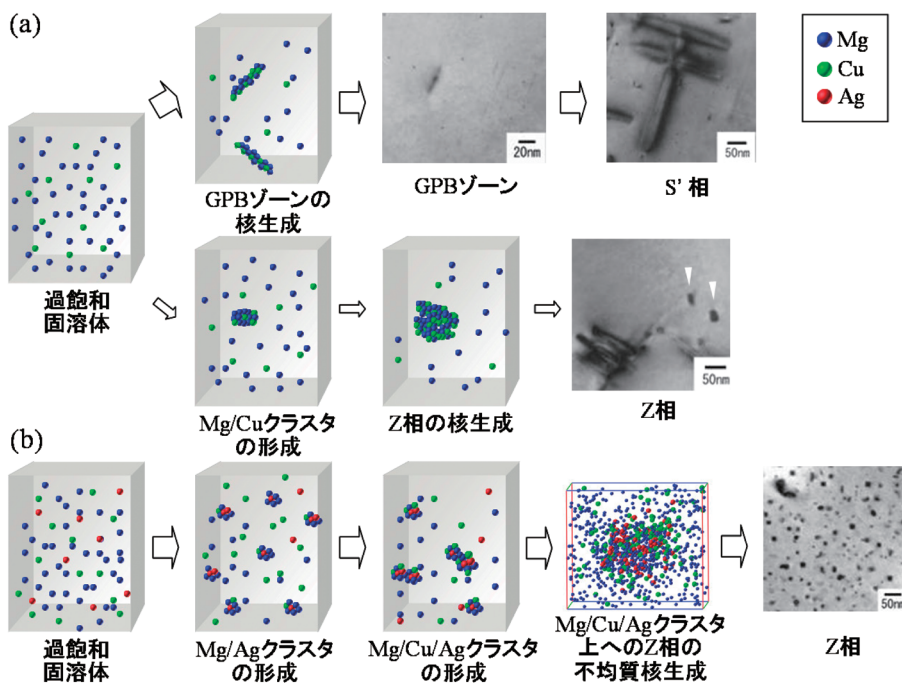


図11 Al-Mg-Cu合金 (a) およびAg添加合金 (b) の相分解過程の模式図¹²⁾

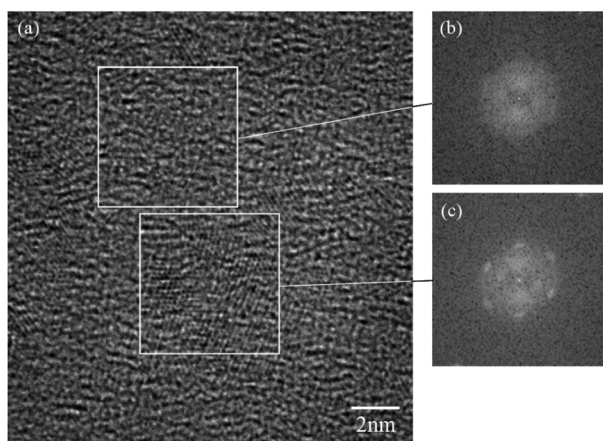


図12 Al₉₀Ni₃Gd₇合金メルトスパン材のHRTEM像と2つの異なる視野から得られた対応するFFT像¹⁵⁾

図15に、同じ合金を433Kで3.6ks時効後、針状試料先端に結晶粒界およびPFZを配置してから3DAP分析を行った結果を示す¹⁷⁾。結晶粒界に最も近い粒内析出相の位置ならびに分析開始・終了時点の針状試料の形状から、本分析が結晶粒界から342~384nm離れたPFZ内部で行われたことが確かめられ、分析体積内のZnおよびMg濃度もバルク組成のそれとほぼ同程度であることがわかった(図15(a), (b))。そこで、maximum separation法¹¹⁾を用いたクラスタ解析を行ったところ、約15個程度のZn+Mg原子からなるナノクラスタが高密度に検出され(図15(c))、しかも結晶粒界に近づくほどその数密度が低下することが明らかになった¹⁷⁾。これは、結晶粒界が焼入れ過剰空孔の消滅サイトとして働き、結晶粒界に近いほど溶質原子の拡散や析出相の形成が遅滞したためと考えられるが(空孔枯渴説)、PFZと呼ばれる領域であってもナノクラスタは高密度に形成することは、本解析によって初めて明らかになった知見である。

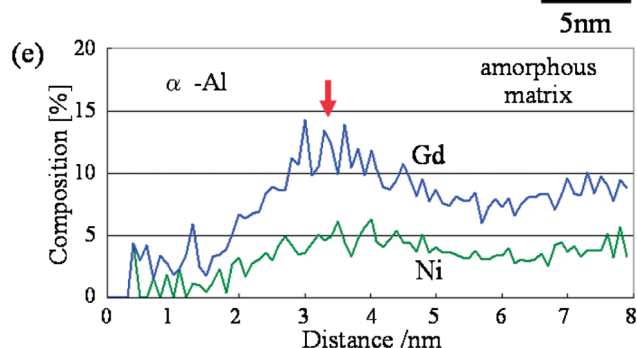
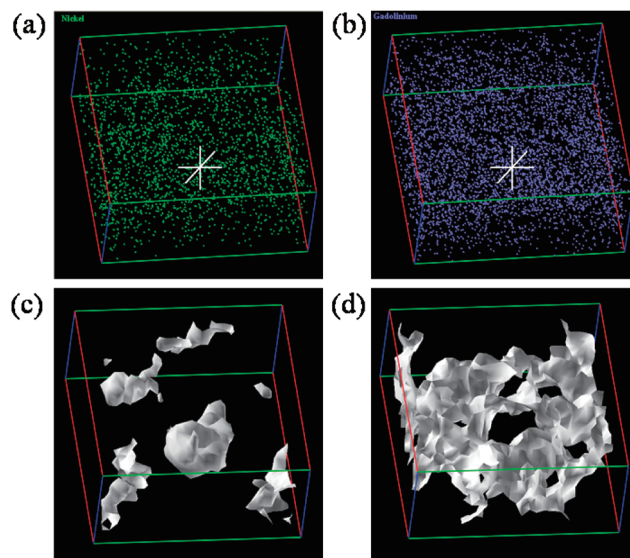


図13 Al₉₀Ni₃Gd₇合金メルトスパン材の3DAP分析結果。(a), (b) NiおよびGd原子のアトムマップ、(c), (d) 4および14at% (Ni+Gd)における等濃度曲面、(e) α-Al相粒子中心から動径方向の濃度プロフィール¹⁵⁾

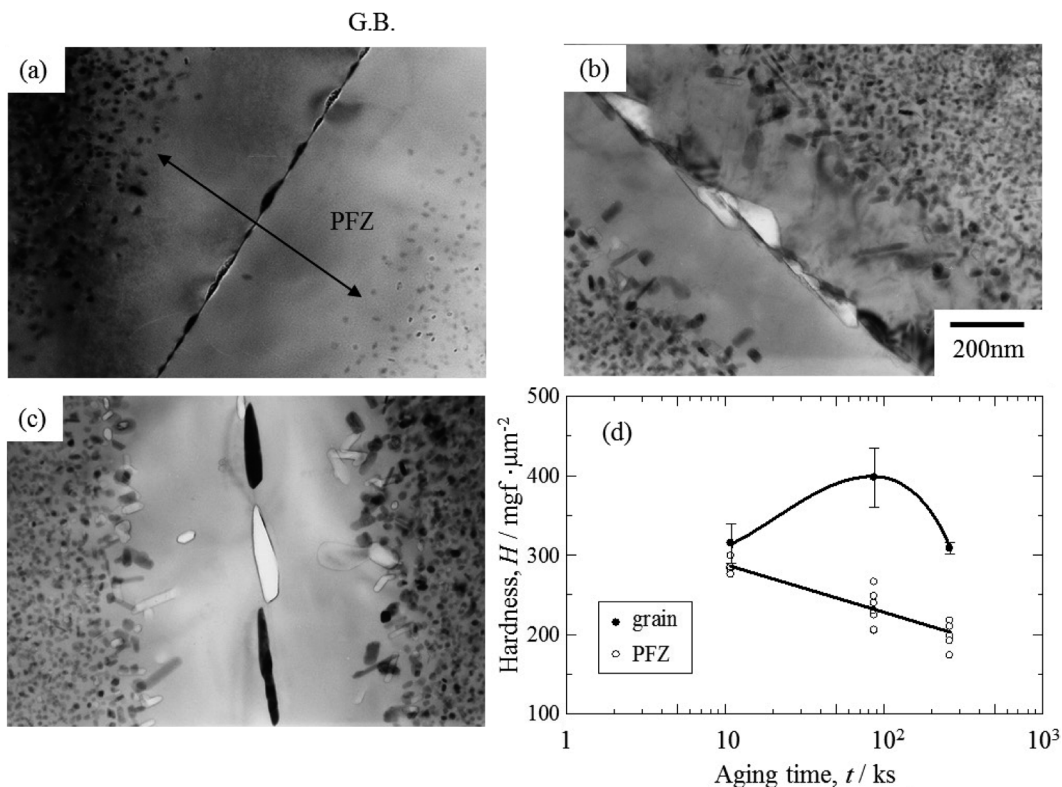


図14 Al-2at%Zn-1.9at%Mg合金を433Kで10.8ks (a), 86.4ks (b), 259.2ks (c) 時効した際の結晶粒界近傍におけるTEM組織。ナノインデンテーションで測定した粒内およびPFZ内部の硬さ変化 (d) も合わせて示す¹⁶⁾

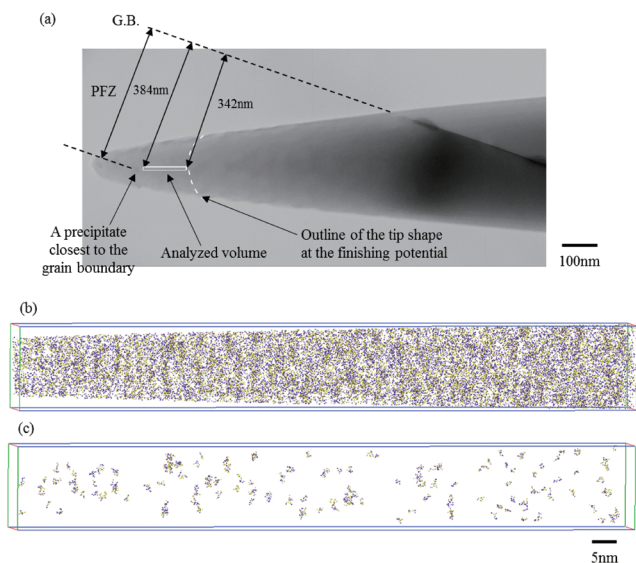


図15 433Kで3.6ks時効したAl-2at%Zn-1.9at%Mg合金の結晶粒界近傍におけるTEM組織 (a)。針状試料中の白枠で示した分析体積内のアトムマップ (b) およびクラスタ解析後のナノクラスタの分布 (c) も Zn, Mg原子をそれぞれ黄点, 青点として表す¹⁷⁾

5. おわりに

3DAP分析は、これまで装置の開発に携わってきた少数の大学や企業、研究所などに所属する研究者の独壇場といった雰囲気があったが、最近は装置の自動化や簡易化などが進み、一般ユーザーが先端分析機器の一つとして気軽に利用で

きるまでになってきた。また、アトムプローブ分析の弱点といわれた「分析領域の小ささ」や「非導電性試料の分析」に関しても、近年開発された広角型アトムプローブやレーザーアトムプローブなど¹⁸⁾によって確実に改善がなされており、本手法のさらなる発展が期待されている。本稿が、新しい3DAPユーザーの一助になれば幸いである。

なお、本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 「実用金属材料分野ナノメタル技術開発プロジェクト」の一環として行われた。付記して謝意を表する。

参考文献

- 1) A. Cerezo, T. J. Godfrey and G. D. W. Smith: Rev. Sci. Instrum., **59** (1988), 862-866.
- 2) M. K. Miller and G. D. W. Smith: Atom Probe Microanalysis: Principles and Applications to Materials Problems, Materials Research Society, Pennsylvania, (1989), 1.
- 3) M. K. Miller: Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level, Kluwer academic/Plenum publisher, New York, (2000), 38.
- 4) 宝野和博, 弘津禎彦: 金属ナノ組織解析法, アグネ技術センター, 東京, (2006), 235.
- 5) A. Cerezo, D. J. Larson and G. D. W. Smith: MRS Bull., **26** (2001), 102-107.
- 6) 高橋 淳, 川上和人, 小林由紀子, 山田淳一: 新日鉄技報, **390** (2010), 20-27.
- 7) D. Blavette, F. Vurpillot, P. Pareige and A. Menand: Ultramicroscopy, **89** (2001), 145-153.
- 8) 小宮良樹, 廣澤渉一, 里 達雄: 軽金属, **56** (2006), 662-666.
- 9) 山田健太郎, 里 達雄, 神尾彰彦: 軽金属, **51** (2001), 215-221.
- 10) A. Serizawa, S. Hirose and T. Sato: Metall. Mater. Trans., **39A** (2008), 243-251.
- 11) D. Vaumouse, A. Cerezo and P. J. Warren: Ultramicroscopy, **95** (2003), 215.

- 12) 廣澤渉一, 大村知也, 里 達雄, 鈴木義和: 軽金属, **56** (2006), 673–679.
- 13) 廣澤渉一, 中村文滋, 里 達雄, 星野敏春: 軽金属, **56** (2006), 621–628.
- 14) F. Q. Guo, S. J. Poon and G. J. Shiflet: *Scr. Mater.*, **43** (2000), 1089–1095.
- 15) 廣澤渉一: 軽金属学会第112回春期大会講演概要, (2007), 21–22.
- 16) T. Ogura, S. Hirosawa and T. Sato: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **5** (2004), 491–496.
- 17) T. Ogura, S. Hirosawa, A. Cerezo and T. Sato: *Acta Mater.*, **58** (2010), 5714–5723.
- 18) T. F. Kelly and D. J. Larson: *Annu. Rev. Mater. Res.*, **42** (2012), 1–31.