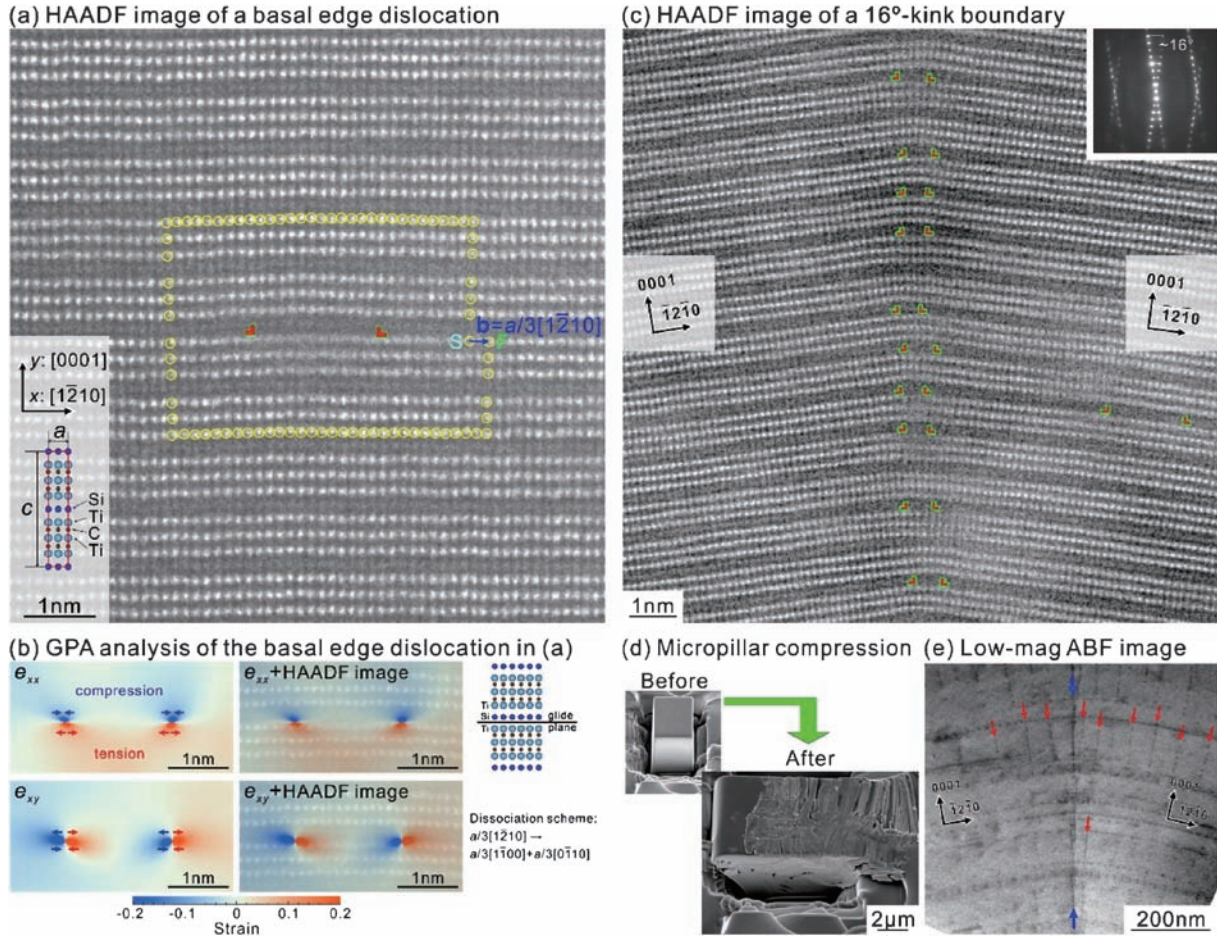


〔第3部門〕  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  MAX 相の底面 a 転位の転位芯とキंक境界の高分解能 STEM 観察

京都大学 岸田恭輔君 東 雅也君 乾 晴行君

層状化合物 MAX 相は高融点、高剛性、高強度、低密度といったセラミックスの性質と、優れた電気・熱伝導性、耐衝撃性、機械加工性といった金属の性質を兼ね備えるため新規構造材料として注目されているが、その塑性変形挙動の詳細には未だ不明な点が多い。我々は  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  MAX 相において活動する底面 a 転位ならびにキंक変形の詳細を高分解能 STEM 観察により調査し、底面 a 転位が Ti 原子層と Si 原子層の間を運動していること、2本のショックレー型部分転位へと分解していることを明らかにした(図 a, b)。またマイクロピラー圧縮試験(図 d)により導入されたキंक境界は、底面すべりと同様に Ti 原子層と Si 原子層の間に存在する同符号の底面 a 転位の配列により形成されていることを確認した(図 c, e)。以上から  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  MAX 相で見られるキंक組織は底面転位の運動とその刃状転位の配列により形成されるとする古典的キंक形成モデルと矛盾しないことが明らかとなった。



文献

- (1) M. Higashi, S. Momono, K. Kishida, N. L. Okamoto and H. Inui: Acta Mater., **161**(2018), 161–170.

〔第3部門〕 リチウムイオン電池 Si 単結晶負極を用いた充電反応による Li 侵入方位の可視化

JFE テクノリサーチ株式会社 島内 優君 大森 滋和君 池本 祥君  
千葉大学 糸井 貴臣君

電気自動車や携帯機器向けのリチウムイオン電池は、エネルギー密度向上が強く期待されているため、従来の黒鉛材料に比べ体積密度で約10倍の容量増が期待できる Si 系材料の実用化開発が旺盛である。従って、Li を収蔵する高容量負極材の活用は必須であり実用化のための基礎研究が望まれている。これまで Si への充電による Li の侵入については理論計算<sup>(1)</sup>や NMR 分析<sup>(2)</sup>、特殊な電極構造を用いた実験<sup>(3)</sup>によって考察されているが、実電池を用いた電子顕微鏡による可視化は報告例がない。充電状態を維持した電極を電子顕微鏡で観察するには、試料作製から観察まで一貫して大気非暴露下で取り扱うことや適切な条件設定が重要であり、種々検討の結果を踏まえて実験した結果を以下に示す。

図1に充電率40%の Si 単結晶負極の断面 SEM 像とその EBSD 解析結果を示す。SEM 像より Si 単結晶には筋状に見える線状痕跡が確認できる。EBSD による方位解析結果から線状痕跡は[101]方位に並行に生じていることが確認できる。図2には同様に断面を STEM 観察した結果と EELS 法により面分析を行った結果および、線状痕跡(反応相)の電子線回折像を示す。EELS の結果から図1に示す線状痕跡部には Li が存在し、電子線回折像から Si は非晶質化していることが確認できる。図3は線状痕跡部の TEM および HAADF-STEM 像を、また図4には図3(c)の HAADF-STEM 像を FFT 処理した画像を示す。これらの結果から、充電にともない Si 単結晶に対して Li イオンが Tetrahedral Site に入り込み、ZigZag chain を切るように{111}間の Si 結合を切る事で結晶構造が壊れ、やがて Li 濃度が増加してアモルファス化すると考えられる。

本研究では、実電池を充電し、大気非暴露下で顕微鏡観察できる試料を作製し、SEM-EBSD 解析、そして高分解能 HAADF-STEM 観察まで行うことで、これまで別手法で考察された知見を直接観察により裏付けることができた。

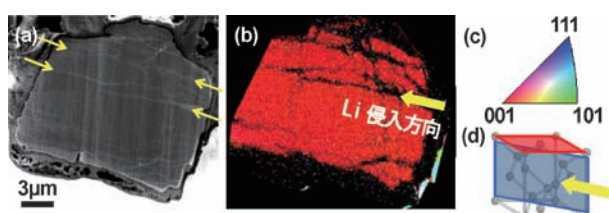


図1 充電率40%の Si 単結晶負極の断面 SEM 像および EBSD による結晶方位解析像。充電により生じた線状痕跡は結晶方位依存性があり[101]方位に並行である。

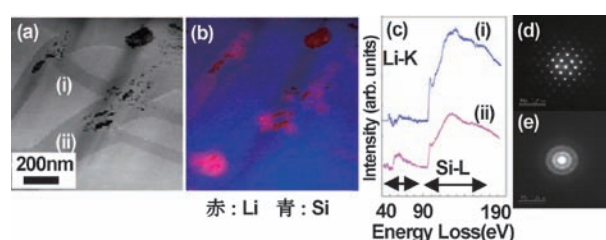


図2 充電率40%の Si 単結晶負極の STEM-EELS 面分析結果。SEM で観察された線状痕跡には Li が存在して非晶質化している。

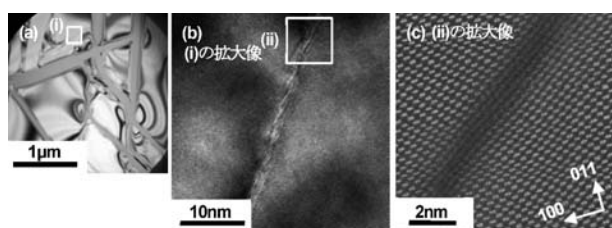


図3 充電率40%の Si 単結晶負極の (a), (b) TEM 像 (a), (b) および (c) HAADF-STEM 像。  
□内に観察された線状痕跡では、Li の挿入により Si の結晶構造が乱れ(壊れ)ていることがわかる。

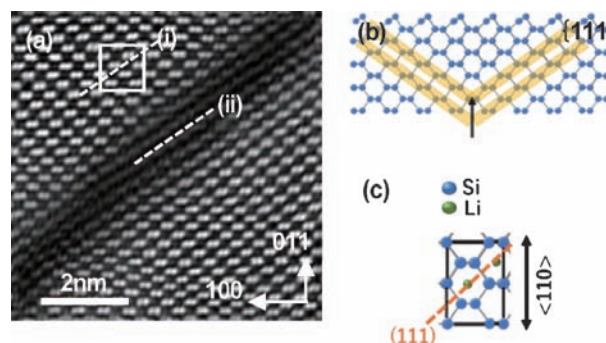


図4 図3(c)の HAADF-STEM 像の FFT 処理画像。線状痕跡は[110]方位に並行して(111)を縫うように生じている。

文献

- (1) M. K.Y.Chan, *et al.*: J. Am. Chem. Soc., **134** (2012), 14362-14373.
- (2) B. Key, *et al.*: J. Am. Chem. Soc., **131** (2009), 9239-9249.
- (3) S. Woo Lee, *et al.*: Nano Lett., **11** (2011), 3034-3039.



〔第4部門〕 3DAPとTEMの同一視野解析によるマグネシウム合金の転位芯への溶質元素の偏析と溶質クラスタの観察

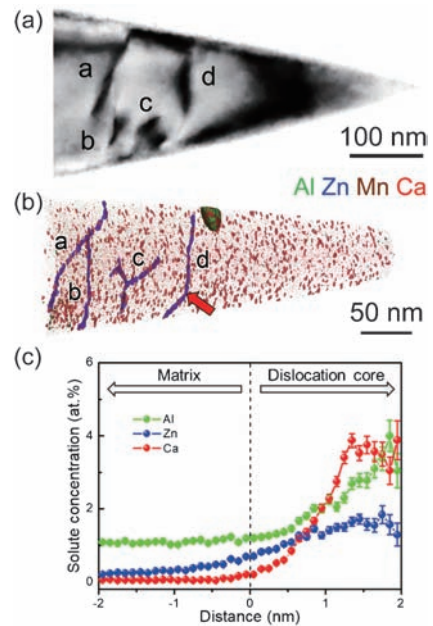
物質・材料研究機構 佐々木泰祐 君 Bian Ming-Zhe 君 宝野和博 君  
 長岡技術科学大学 中田大貴 君 鎌土重晴 君  
 住友電気工業㈱ 吉田 雄 君 河部 望 君

ひずみ時効は、塑性変形させた材料の強度がその後の時効処理によって上昇する現象で、自動車の外板材料の強化に用いられるなど、実用上重要な現象である。強度上昇の要因として、塑性変形中に導入された可動転位の転位芯に溶質元素が偏析して不動化することや、溶質クラスタの形成などがあげられる。しかし、TEMなどでこうした溶質元素の分布を直接観察することは極めて困難である。

我々は、ひずみ時効処理により大きな強度増加を示す Mg-Ca-Al-Zn-Mn 合金を世界に先駆けて開発した。図は、開発合金に2%の引張ひずみを導入した後、170°Cで20分の時効処理を施した試料について、TEMと3DAPによる同一視野観察を行った結果である。3DAP解析前の針状試料をTEMで観察すると、転位が観察される(図(a)中a~d)。この試料に対して3DAP解析を行ったところ、図(b)、(c)の3Dアトムマップと矢印で示した等濃度面の近傍における溶質濃度プロファイルに示すように、転位線上への溶質原子(Al, Zn, Ca)の偏析や、母相中における溶質クラスタを形成が観察できる。

このように、TEMと3DAPを併用した組織解析は、金属材料の強度と組織の関係の解明に大きく寄与することが期待される。

図：ひずみ時効処理を行った試料から作製した3DAP試料の(a)明視野TEM像と、それから得た(b)3Dアトムマップ。等濃度面を用いて溶質クラスタと転位芯への溶質元素の偏析を強調した。(c)は(b)中の矢印で示した等濃度面の近傍における溶質濃度変化。転位へのAl, Zn, Caの偏析を示す。



文献

- (1) M. Z. Bian, T. T. Sasaki, T. Nakata, Y. Yoshida, N. Kawabe, S. Kamado and K. Hono: Acta Mater., 158(2018), 278-288.

〔第2部門〕 2次アームが8方向に成長するNi基合金一方向凝固 dendrite

物質・材料研究機構 森 雄飛 君 原田広史 君 小林敏治 君 横川忠晴 君  
 早稲田大学 鈴木進補 君

FCC構造を有する金属および合金の凝固における優先成長方位は通常<100>方位である。したがって、Ni基超合金などのFCC合金を一方向凝固させると、2次 dendrite アームが[100]に等価な4方向に成長する(図1)。一方、著者らはNi基 $\gamma'$ 単相合金において、1次アームが[001]方位に成長するにも関わらず2次アームは8方向に成長する特異な一方向凝固 dendrite を発見した(図2)。また、この8方向が<100>と<110>の間の高指数方位であることを明らかにした(図3)。この8本腕 dendrite 成長の主な要因として、初晶がL1<sub>2</sub>規則相であることが考えられる<sup>(1)</sup>。一方、1次アームと2次アームで成長方位が異なる点は大変興味深く、研究の深化が求められる。

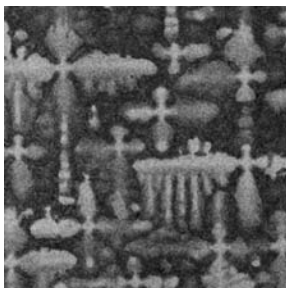


図1 Ni基超合金単結晶の一般的な dendrite (反射電子像)。試料長手方向に対し垂直な断面を観察した。

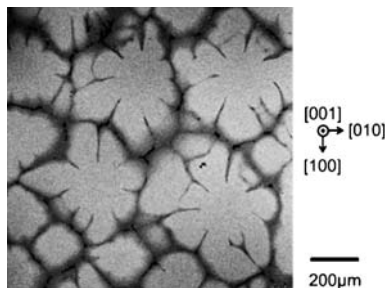


図2 Ni基 $\gamma'$ 単相合金単結晶の8本腕 dendrite (反射電子像)。(001)断面を観察した。

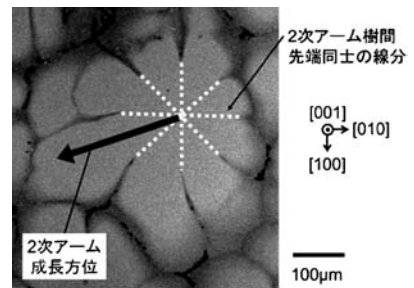


図3 図2の一部拡大図。8本腕 dendrite の2次アームは<100>と<110>の間の高指数方位に成長した。

文献

- (1) Y. Mori, H. Harada, T. Yokokawa, T. Kobayashi and S. Suzuki: J. Cryst. Growth, 500(2018), 15-22.

## 〔第4部門〕 走査型軟X線磁気円二色性顕微鏡によるNd-Fe-B焼結磁石破断面の磁場下磁区観察

高輝度光科学研究センター 豊木研太郎 君 小谷佳範 君 David Billington 君 岡崎宏之 君 中村哲也 君  
日立金属株式会社 西内武司 君 物質・材料研究機構 広沢 哲 君

実用永久磁石材料として最高性能を持つNd-Fe-B焼結磁石は、希少元素を低減し材料組織の最適化による更なる高性能化が常に求められている。そこで、我々はSPring-8 BL25SUにおいて走査型軟X線磁気円二色性顕微鏡を開発した。この装置は空間分解能約100 nm、印加磁場は同種装置で世界最高の $\pm 8$  Tの性能を有する。この開発により、従来まで困難であった、磁気的な劣化の極めて少ないNd-Fe-B磁石の破断面の観察を実現した。図1、2の磁区像はそれぞれ破断面と研磨面の減磁過程における変化である。研磨面では研磨による欠陥生成の結果、正磁場印加状態でも逆磁区が見られるのに対し、破断面を用いた観察では残留磁化状態で逆磁区が生成せず、また保磁力もバルク試料の0.91 Tとはほぼ同等である。本装置は高保磁力磁石材料の磁化過程解析に有用と考えられる。

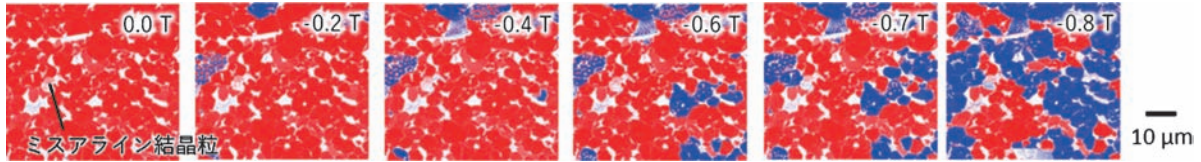


図1 Nd-Fe-B焼結磁石破断面の減磁過程におけるFe  $L_3$  吸収端磁気円二色性像。

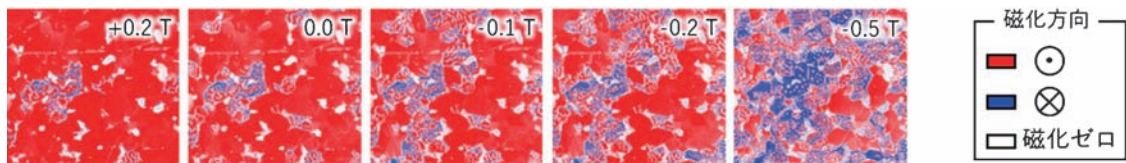


図2 Nd-Fe-B焼結磁石研磨面の減磁過程におけるFe  $L_3$  吸収端磁気円二色性像。

本研究は文部科学省の委託事業である元素戦略磁性材料研究拠点(ESICMM)の支援を受けて実施されました。

### 文献

- (1) D. Billington, K. Toyoki and T. Nakamura *et al.*: Phys. Rev. Mater., 2(2018), 104413.

## 第69回 金属組織写真賞応募作品選評

本年度の応募件数は1. 光学顕微鏡部門1件, 2. 走査電子顕微鏡部門5件, 3. 透過電子顕微鏡部門6件, 4. 顕微鏡関連部門3件の計15件であった。今回は2018年度秋期講演大会のポスターセッションにおける選考委員による応募作品の推薦, 口頭発表における座長の推薦, 優秀ポスター賞受賞者と“まてりあ”第57巻12号の特集「顕微鏡法による材料開発のための微細構造研究最前線(11)」執筆者への応募依頼等を行ったが, 過去3回(第68回: 12件, 第67回: 13件, 第66回: 12件)と比較して微増にとどまった。

審査方法は第67回から実施されているWeb審査を踏襲し, 選考委員23名のうち応募者と特別な利害関係を持つと申告のあった5名を除く18名に順位点と評価点(5点満点)および評価の高い作品については選定理由の記載を依頼した。それらの結果を基に正副委員長と委員会の所属支部・機関のバランスを考慮して選出されたWeb委員による会議を開催し, 規則に従って優秀賞3件, 奨励賞2件を決定したが, 残念ながら今年度も昨年, 一昨年と同様に最優秀賞の要件を満たす作品は無かった。

優秀賞3件(部門別, 受付番号順)のうち「Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> MAX相の底面a転位の転位芯とキック境界の高分解能STEM観察」は第3部門に応募されたものであり, 底面すべりとキック変形を選択的に導入したMAX相中の転位組織をHAADF-STEMにより精緻に観察し, 転位がTi原子層とSi原子層の間を運動していることや2本のショックレー型部分転位へと分解していることを示し, キック境界の微細構造を明らかにしている点が評価された。同じく第3部門の「リチウムイオン電池Si単結晶負極を用

いた充電反応によるLi侵入方位の可視化」は, Si単結晶負極を用いたリチウムイオン電池において実際の充電に伴いLiイオンが負極内に侵入し, Siの組織変化と非晶質化に至る過程を可視化している点が高度な試料作製技術とともに評価された。「3DAPとTEMの同一視野解析によるマグネシウム合金の転位芯への溶質元素の偏析と溶質クラスターの観察」は第4部門に応募されたものであり, 同一試料の同一箇所を3DAPと(S)TEMの両装置で観察し, 焼付硬化型マグネシウム合金のひずみ時効のメカニズムが溶質元素の転位芯への偏析であることを示し, 両装置の利点を生かした新たな組織解析法を提案している点が評価された。

奨励賞2件には第2と第4部門からそれぞれ1件が選定された。「2次アームが8方向に成長するNi基合金一方凝固 dendroライト」は特異な dendroライト組織形態の観察に成功するとともに, その形成過程をL1<sub>2</sub>規則構造に由来する結晶の幾何学によって説明している点が評価された。「走査型軟X線磁気円二色性顕微鏡によるNd-Fe-B焼結磁石破断面の磁場下磁区観察」は破断面を観察することで, 従来の磁気顕微鏡では難しかった研磨等によるダメージの少ない磁区構造変化を高分解能で捉えている点が評価された。

惜しくも選に漏れた作品もレベルの高い力作揃いであり, 伝統的に独自性と学術性を重んじてきた金属組織写真賞の継続と発展のために, 今後も優れた組織写真の応募を期待したい。

金属組織写真賞委員会委員長 西田 稔(九州大学)