

回復・再結晶化過程における転位分布の高精度三次元可視化技術の開発

研究代表者	東北大学	金属材料研究所	教授	今野 豊彦
共同研究者	東北大学	金属材料研究所	准教授	木口 賢紀
共同研究者	東北大学	金属材料研究所	助教	佐藤 和久

1. 緒言

鉄鋼材料の加工・熱処理において一次元的な欠陥である転位の生成、移動、消滅といった挙動の制御は加工硬化、回復、再結晶といった鉄鋼材料製造技術の基幹をなし、プロセスの最適化を行う上で欠くことのできない要素技術である。この転位の挙動は本来三次元的なものであるが、これまで転位や転位の相互作用を三次元的に可視化することは極めて困難であった。一方、近年の透過電子顕微鏡の技術の進歩は、医療などで用いられているトモグラフィー技術を微細な生体や材料の分野で応用することを可能としつつある。しかしこの方法そのものは試料を傾斜することにより取得された何枚もの連続写真から着目している試料中の内部情報を回復するものであり、その過程でいくつもの誤差が発生し誤った結果を与える可能性がある。この内部の構造を多くの二次元像から導く過程は再構築 (reconstruction) と呼ばれ、過去に数々の改良がなされてきたが、現在用いられている方法として代表的なものに「重みつき投影法 (weighted back projection: WBP)」と「繰返し反復法 (simultaneous iterative reconstruction technique: SIRT)」がある。[1]

これらの方法は生体組織の三次元可視化に用いられ、さらに最近では金属材料の評価にも応用されている。従来、ステレオ投影法を除いてできなかった三次元的観察は材料学にも大きな可能性を与えつつあるが、一方で三次元的に再構築された像に潜在的に存在する誤差に関する議論は極めて少ない。その原因は対象とする観察体の三次元構造がそもそも未知であり、二次元情報から得られる定性的な情報でも十分であると多くの場合、判断されるからである。しかしながら、再構築により得られた像は真の構造とは異なる場合があるという認識がなくては誤った結論を導く危険性があることも事実である。[2]そこで我々はあまり注目されていなかったトモグラフィー法の定量的解釈に関する問題を解決するために、真の大きさと形状を十分な信頼性を持って判定しうる微粒子を標準試料として用いることにより、種々の再構築法に内在する誤差を定量的に評価したのでその結果を報告する。また粒界および相変態における析出相の分布状態をトモグラフィー法を用いて解析したので併せて報告する。

2. 実験方法

本研究では、走査透過電子顕微鏡 (STEM) による高角環状暗視野 (HAADF) 像を用いて、3次元トモグラフィーを行った。HAADF-STEM 像は非干渉性結像であり、原理的には回折コントラストを含まず、像強度が原子番号に依存する (原子番号コントラスト、あるいは Z コントラスト)。このため、電子線トモグラフィーに要求される “mass thickness” の条件を備えている。この Z コントラ

ト像を加速電圧 300kV の電界放射型(走査)透過電子顕微鏡 (FEI Titan80-300)を用いて観察し、HAADF 検出器 (Fischione model 3000)にて画像を取得した。このとき、プローブ収束半角 10-14mrad、検出器内角 30-60mrad である。観察用試料ホルダーには高傾斜が可能な一軸傾斜ホルダー (Fischione model 2020)及び三軸傾斜ホルダー (Mel-build model HATA-8075)を用いた。最大傾斜角は±70 度、傾斜間隔は 1-2 度とした。連続傾斜像の取得には Xplore3D ソフトウェア (FEI)を用いた。このソフトウェアでは、試料傾斜時のダイナミックフォーカスが考慮されている。取得した連続傾斜像の画像位置・傾斜軸補正ならびに 3 次元再構築を Inspect3D ソフトウェア (FEI)を用いて行った。再構築には 2 種類のアプローチ (WBP 及び SIRT)を用いた。3 次元構造の表示には AMIRA4.0 ソフトウェア (Visage Imaging)を用いた。

本研究では、強磁性 FePd 規則合金ナノ粒子および Ti-V-Al 合金を用い、ナノ構造の 3 次元トモグラフィ観察を行った。ナノ粒子試料は超高真空電子ビーム蒸着により作製し、合金試料は電解研磨およびイオン研磨により作製した。

3. 結果および考察

3.1 実験結果

図 1 に FePd ナノ粒子の Z コントラスト像の例を示す。傾斜角は (a)0 度、(b)-66 度、(c)+64 度である。元の連続傾斜画像は±70 度の角度範囲で取得し、このデータセットから傾斜角 70 度付近のコントラストが不鮮明な画像を除去し、再構築に用いた。再構築領域(図 1 (a)に白枠で示す)は $75 \times 75 \times 36 \text{nm}^3$ である。

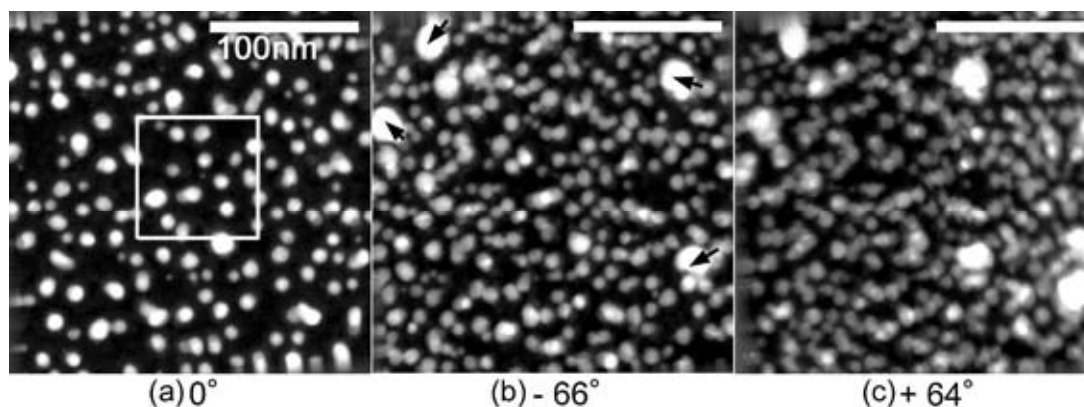


図 1 : 連続傾斜像観察による Z コントラスト像の例。(a)0 度、(b)-66 度、(c)+64 度。

図 2 に元の Z コントラスト像と再構築像を示す。(a)Z コントラスト像、(b)WBP 法による再構築結果、(c)SIRT 法による再構築結果であり、観察方向は Z 方向(傾斜角 0 度のときの電子線入射方向)である。WBP、SIRT とともに粒子形態、粒子サイズ、粒子位置が再構築されている様子がわかる。しかしながら、WBP による再構築結果は矢印で示すように微細なノイズを多数含んでいることがわかる。一方、SIRT による再構築結果はこのようなノイズを含まず、粒子表面も非常に平滑である。

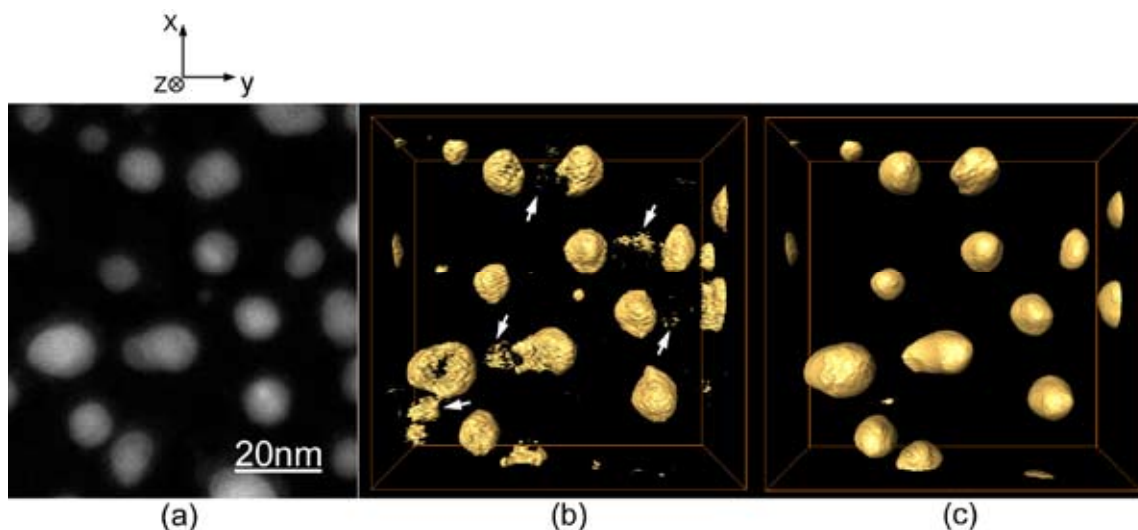


図 2 : (a)Z コントラスト像、(b)WBP による再構築結果、(c)SIRT による再構築結果。観察方向は Z 軸方向。傾斜軸は X 軸であり、Y 軸方向に試料を傾斜して連続傾斜像を観察。(b)の矢印は再構築時に導入された微細なノイズ (アーティファクト) を示す。

WBP による再構築結果の詳細を図 3 に示す。YZ 投影像に FePd ナノ粒子の成長方向を示す。ナノ粒子の下端は同一の平面上に位置するが、これは単結晶 NaCl 基板上でのナノ粒子のエピタキシャル成長に由来する。粒子形態はやや扁平であり、XY 面内での直径 (TEM 像での投影粒径に相当) に対して、Z 方向の粒子高さがやや短いことが分かる。図 2 でも示したように、WBP による再構築結果には微細なノイズが含まれている。3 次元可視化に用いたソフトウェアの閾値を調整することにより、これらアーティファクトを軽減させることができるが、同時に図 3 矢印に示すように粒子内のコントラストの淡い部分から情報が失われていく。そこで、本研究では元の Z コントラスト像による投影粒径を基準として、3 次元再構築結果のコントラスト調整を行った。

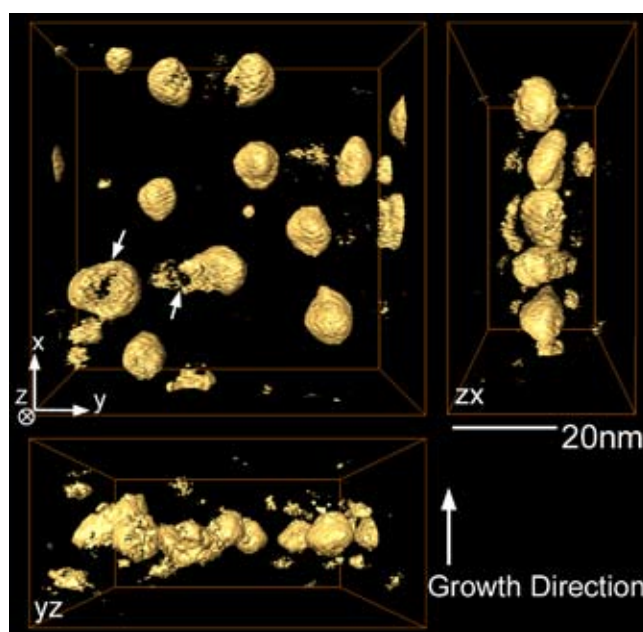


図 3 : WBP による再構築結果。矢印は再構築によるアーティファクトを示す。

一方、SIRT では図 4 に示すように非常に平滑な再構築結果が得られた。WBP による再構築結果に見られた微細なアーティファクトは無く、粒子表面も非常に滑らかである。さらに、粒子形態に関して、図 3 と図 4 で大きな相違がみられる。すなわち、図 3 では粒子形状は扁平であったが、図 4 では高さ方向に伸びた形態を呈している。実際に SIRT による再構築像上で測長すると、粒子高さは粒径とほぼ等価であり、また、高さが直径よりも長い粒子も存在することが判明した。図 5 に斜め方向から投影した再構築結果を示す。粒子形態の相違が明瞭に見られる。

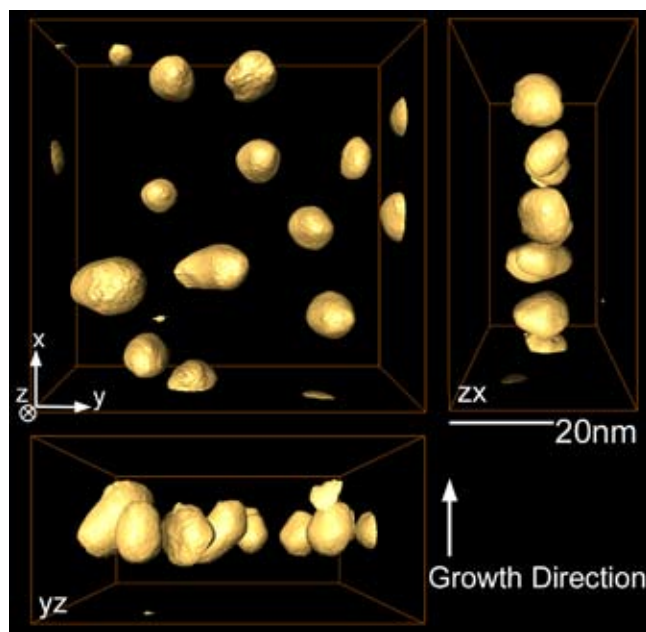


図 4 : SIRT による再構築結果。反復回数は 20 回。

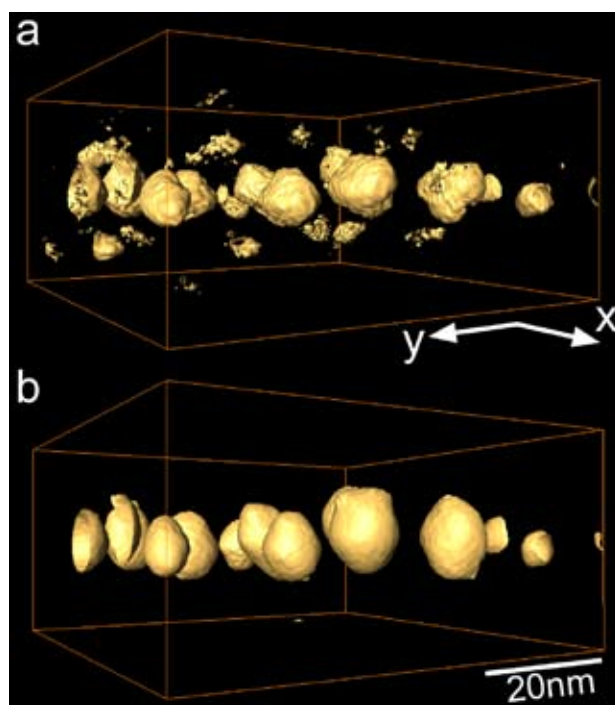


図 5 : 斜め方向から投影した再構築結果。(a)WBP、(b)SIRT。

3.2 定量的評価

電子線トモグラフィーによる再構築結果の精度(分解能)を考える際に、まずはじめに連続傾斜像の正確な画像位置・傾斜軸補正が必須となる。本研究では、相互相関(cross-correlation)に基づく標準的な傾斜軸補正を行った。この補正の精度が後の再構築精度に大きく影響を及ぼす。このほか、2次元データ(オリジナル画像)の枚数が有限であること(連続的な動画ではない)や最大傾斜角の制限(電子線トモグラフィーに特有)によっても再構築精度は大きな制約を受ける。一般に電子線トモグラフィーではX、Y、Z方向での分解能がそれぞれ異なり(傾斜軸をX軸、試料薄膜法線方向をZ軸とする)、X方向の分解能が最も高く理想的には顕微鏡の分解能に一致する。一方、Y、Z方向への分解能は本研究で用いた一軸傾斜トモグラフィーの場合、近似的に次式で表わされる：

$$d_y = \frac{\pi D}{N} \quad (1)$$

$$d_z = d_y e_{yz} \quad (2)$$

$$e_{yz} = \sqrt{\frac{\alpha + \sin \alpha \cos \alpha}{\alpha - \sin \alpha \cos \alpha}} \quad (3)$$

ここで、N、D、 α はそれぞれ再構築に用いた2次元画像の枚数、再構築領域の直径(円柱形状を仮定)、最大傾斜角を表す。式(1)は ± 90 度回転(X線CTスキャンに相当)を仮定しているため、最大傾斜角に制限のある電子線トモグラフィーの場合にはあくまで近似である。電子線トモグラフィーでは、最大傾斜角から90度間の情報を得ることができず(針状形状の試料と特殊なホルダーを用いた場合には90度回転可能であるが)、この情報が欠落した領域をmissing wedgeと呼ぶ。式(2)のパラメータ e_{yz} はelongation factorと呼ばれ、再構築像のZ方向への伸び(アーティファクト)の程度を示す指標である。本研究では、 $N=81$ 、 $D=75\text{nm}$ 、 $\alpha=65$ 度であり、 $d_y=2.9\text{nm}$ 、 $d_z=4.1\text{nm}$ 、 $e_{yz}=1.42$ と見積もられた。すなわち、Z方向に最大42%粒子高さが伸びる恐れがある。このような誤差に関する解析的表現を定量的に評価するため、本研究では再構築前のデータを外挿することで試料大きさの見積もりを行い、再構築結果との比較を行った。[3]

図6(a)に連続傾斜像の例を示す。傾斜軸(X軸)に沿ってY方向に傾斜していくと、Y方向への粒子の投影距離が徐々に短くなっていることがわかる。例えば、赤丸で囲んだナノ粒子では -40 度から -60 度への傾斜で明らかにY方向の長さが短くなっている。すなわち、粒子の直径に対し粒子高さの方が短いことを示唆している。実際に、電子線ホログラフィーを用いた以前の研究により、本研究で用いたFePdナノ粒子において扁平な粒子形状が観察されている。そこで、図6(a)に示した連続傾斜像をもとに、Y方向への投影距離を測定し、傾斜角に対してプロットした(図6(b))。エラーバーは元の画像のピクセルサイズに基づく。続いて傾斜角40度以上のデータ点を $\cos \alpha$ でフィッティングし、傾斜角90度に外挿した。これは粒子高さが面内直径よりも短い場合、高傾斜角下では投影距離が $\cos \alpha$ に比例することを利用している。このとき、 $\alpha=90$ 度でのY方向投影距離は粒子高さに一致する。

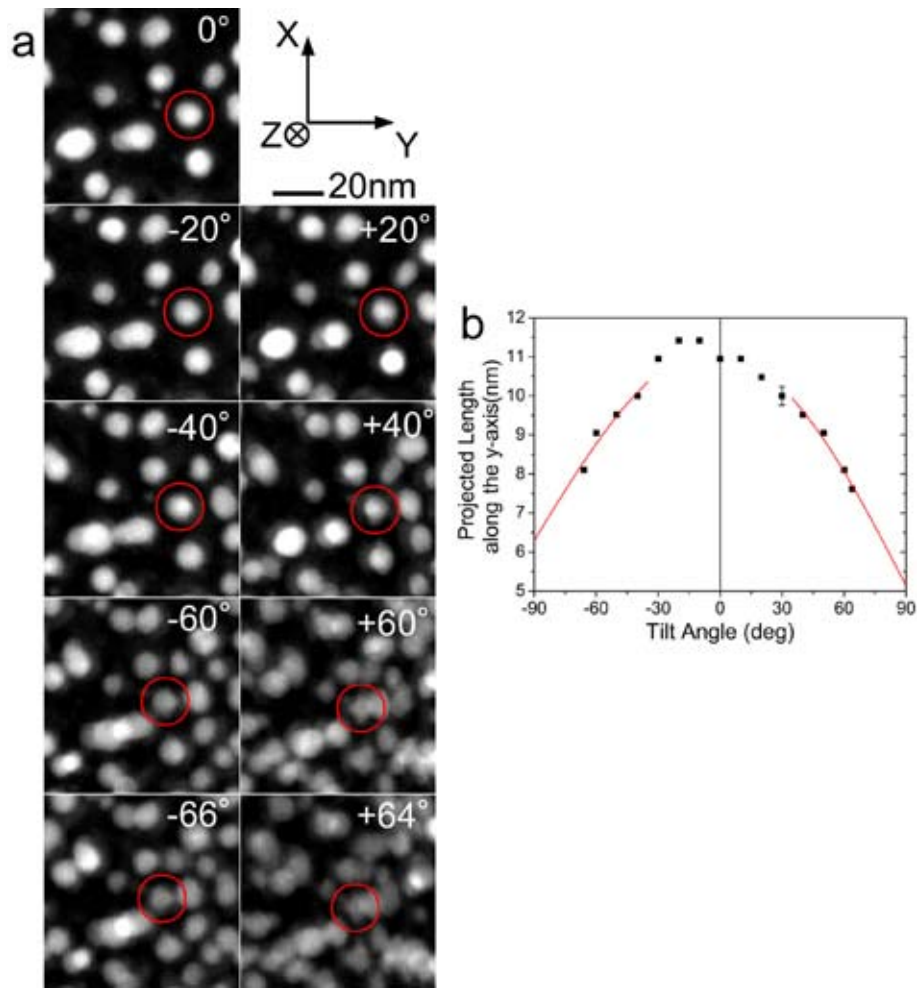


図6：(a)連続傾斜像の例。(b)Y方向への投影粒径の測定結果。実線は $\cos \alpha$ によるフィッティングを表す。データ点のエラーバーは画像のピクセルサイズに基づく。

図7に粒子高さを面内直径に対して整理した結果を示す。データ点の記号はそれぞれ、▲：SIRT、■：WBP(t_z)、□：WBP(t_z/e_{yz})、●：連続傾斜像からの外挿(tilt-series extrapolation: TSE とここでは呼ぶ)を表す。電子線ホログラフィーによる結果も合わせて示す。WBPに基づくデータ点のエラーバーは式(2)、(3)による誤差の見積もり結果($t_z=4.1\text{nm}$)による。TSEによる外挿値は、elongation factorで割ったWBPによる値(t_z/e_{yz})や電子線ホログラフィーによる結果と非常によく一致していることがわかる。一方、SIRTによる結果はTSEや電子線ホログラフィーによる結果と比較して、粒子高さが最大8nm程度高いことがわかる。WBPではこの相違は最大4nm程度であり、これはほぼelongation factor分に相当する。したがって、本研究の実験条件下ではWBPの方がSIRTよりも、ナノ粒子の形態に関してより妥当な再構築結果を与えることが判明した。SIRTの反復回数が再構築精度に及ぼす影響についても検討したが、反復回数10回以上で収束すること、最大50回まで反復しても顕著な変化が見られないこと、が判明した。多くの文献で20回程度の反復回数が報告されている。

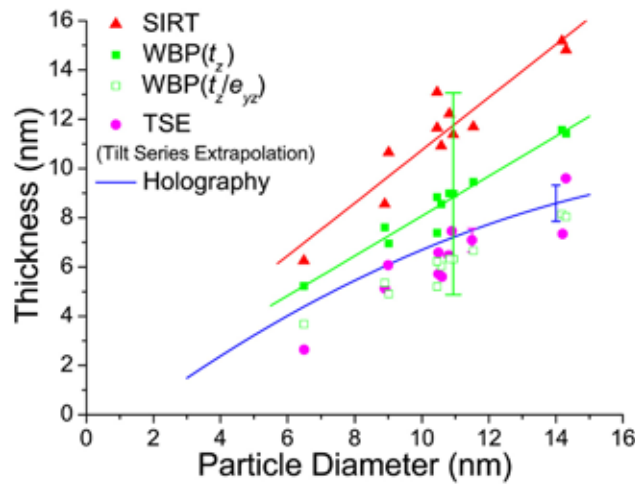


図7：粒子高さと面内粒径との関係。▲：SIRT、■：WBP(t_z)、□：WBP(t_z/e_{yz})、●：連続傾斜像からの外挿(tilt-series extrapolation: TSE)。

3.3 応用例

図8にナノ粒子の凝集箇所の観察結果を示す。試料は蒸着したままの粒子で、以前の観察結果からPdコア粒子の周囲にFe粒子が配向成長していることが判明している。したがって(a)のZコントラスト像中に矢印で示した淡いコントラストの領域は未反応のFeと考えられる。再構築結果を斜め方向から見たところ、この粒子間のつながった領域が基板側に位置することが判明した。このように電子線トモグラフィを用いることにより、ナノ粒子における合金化や規則化の機構を明らかにする上で有用な、部分的に凝集したナノ粒子の空間的な形態を調べることができる。

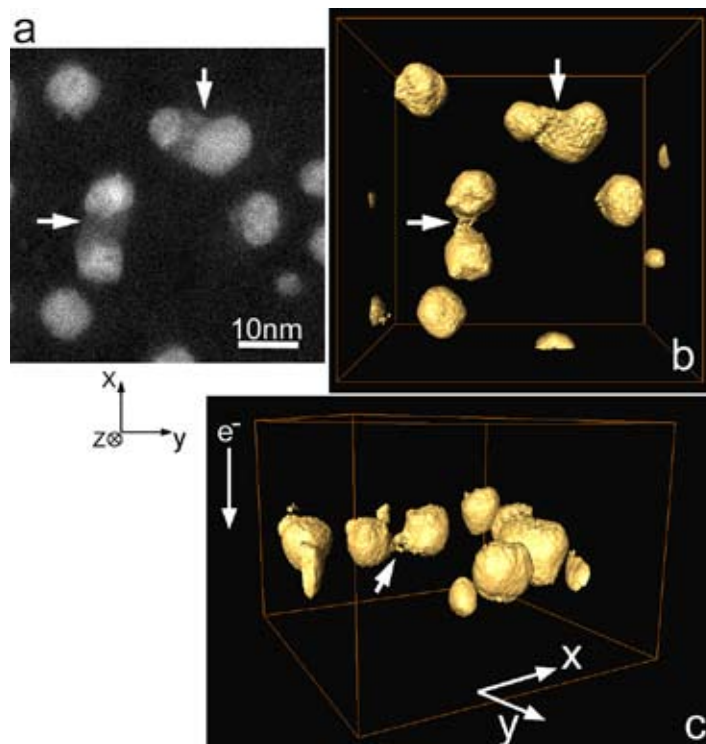


図8：凝集したナノ粒子の観察結果(蒸着したままの粒子)。(a)Zコントラスト像、(b)SIRTによる再構築結果(Z軸方向から投影)、(c)斜め方向から投影。

図9に、電子線トモグラフィーをTi-V-Al合金の α/β 二相組織に応用した例を示す。この合金は急冷により六方晶の α' 型マルテンサイトを生成するが、500度での時効により平衡相である α/β 二相組織へと分解し、機械特性が大きく変化する。(a)のZコントラスト像では、Vに富む β 相領域が明るいコントラストで観察されている。この β 相組織が(b)に示すように明瞭に再構築されており、板状組織であることが判明した。

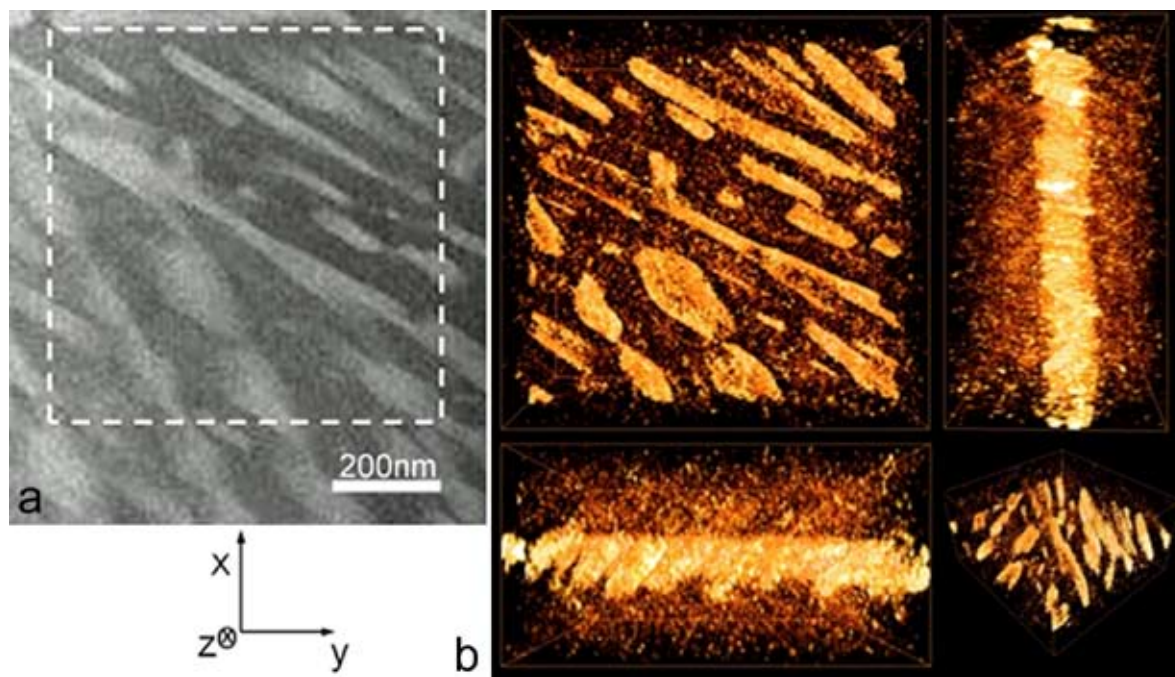


図9： α' 型Ti-V-Al合金マルテンサイトの分解組織の観察結果。(a)Zコントラスト像、(b)WBPによる再構築結果。[4, 5]

4. 結論

透過電子顕微鏡において試料を回転することにより離散的に得られる像から試料中の三次元構造を回復するトモグラフィー法における誤差を定量的に検討した。現在用いられている既存の再構築法であるWBP法とSIRT法を本研究において確立したTSE法と比較することによりWBP法ではノイズが多いが大きさに関する誤差を抑えられること、SIRT法では再構築像表面はスムーズになる一方z方向への誤差が40%に及ぶことを明らかにした。

謝辞

本研究を行うにあたり研究助成をいただきました(財)JFE21世紀財団に対して深く感謝いたします。

参考文献

[1] "Electron Tomography: Three-Dimensional Imaging with the Transmission Electron Microscope", edited by J. Frank (Plenum, New York, 1992)

- [2] T. J. Konno, K. Aoyagi, E. Shizuya, J. B. Lee, K. Sato, T. Kiguchi, and K. Hiraga: Proceedings of the 9th Asia-Pacific Microscopy Conference, 2008, p.227.
- [3] K. Sato, K. Aoyagi, and T. J. Konno, Journal of Applied Physics, 2010, Vol.107, 024304.
- [4] K. Sato, H. Matsumoto, K. Kodaira, T. J. Konno and A. Chiba: Proceedings of Processing and Fabrication of Advanced Materials–XVIII, 2009, p.767.
- [5] K. Sato, T. J. Konno, H. Matsumoto, K. Kodaira, and A. Chiba: Proceedings of the Microscopy Conference, 2009, p.235.