

# 三次元トモグラフィー法を活用した形状記憶チタン合金のマルテンサイト変態の解明

先端分析研究部門  
今野豊彦、木口賢紀、佐藤和久

Three dimensional tomographic technique applied to martensitic transformations  
in Ti alloys  
Laboratory for Advanced Analysis of Materials  
T.J. Konno, T. Kiguchi, K. Sato

## 概要

ナノマテリアルにおける微細組織を透過電子顕微鏡を用いて三次元的に可視化するトモグラフィー法を実用化するためには、再構築のためのアルゴリズムとソフトウェアを正しく理解することと同時に、結晶学的条件と高傾斜におけるデータ取得を満たすための多軸ホルダーが必須である。本研究においてはまず WBP 法と SIRT 法という代表的再構築アルゴリズムを用いてミッシングウェッジに起因するアーティファクトを検討した。次にチタン合金における相分解に伴う元素の分配を STEM-HAADF 法で、またマルテンサイト変態によって母相に生じた転位を STEM-BF 法で三次元的に観察することで、原子番号の差が小さな Z コントラストならびに動力学的效果をトモグラフィー法に応用することが可能であることを示した。

## 1. 緒言

近年、透過電子顕微鏡（TEM）を取り巻く周辺技術は (1) 原子分解能を有する走査型透過電子顕微鏡の進歩、(2) 球面収差の補正による空間分解能の飛躍的改善、(3) 高輝度単色電子線源と分光器の改良による組成分析機能の向上、(4) 三次元可視化技術の実現等に現れているように急速な進展を見せている。百万ボルト電子顕微鏡室では 300kV-TEM としては国内で最初に対物レンズに収差補正機能のついた電顕を導入し、本学における材料の開発研究を強力に支援・推進している。今回、ナノマテリアル創成事業において導入した三次元トモグラフィーホルダーは三軸機能を有するこれまでにないホルダーで、当該電顕と組みあわせることにより材料中の形状可視化という観点から新しい知見を提供するポテンシャルを有するものである。本報告では (i) 透過電子顕微鏡を取り巻く三次元可視化技術の現状をまとめるとともに本課題を解決するために当グループが行ってきた実験結果をまとめ、(ii) 実際の材料に対する応用例を挙げた上で、(iii) 形状記憶効果を有する  $\beta$  型チタン合金を設計・開発する上で必須の  $\alpha''$  マルテンサイト変態に伴う転位観察結果を述べる。

## 2. 実験方法

電子顕微鏡は FEI 社製 Titan80-300 を用いた。本電顕は CEOS 社の球面収差補正器が対物レンズに対して搭載されており、位相コントラストの分解能として 0.10nm 以下、走査型電子顕微鏡（STEM）としても 0.14nm の分解能を有する。このような高分解能を有しながらポールピースのギャップが 5.2mm と広く高角まで試料を傾斜可能である。図 1(a) に当該電子顕微鏡の試料ホルダー部（対物レンズ部）および球面収差補正器を示す。この大きなポールピースギャップを利用することにより環境型電顕への応用や本研究のような三次元観察が可能である。一方、現実の材料、特に金属やセラミックス等の結晶性の高い物質を三次元的に観察するためには、データセット取得のための高傾斜に加え、試料

への入射方位を適切に選ぶことが必要であり、二波条件による回折コントラストを応用した手法だけではなく、一般的な暗視野法による析出物等の第二相の観察においても、三軸傾斜可能なホルダーが必須である。そこで本事業において新たに Mel-Build 社 製 High-Angle Triple-Axis (HATA) Specimen Holder を購入し、観察に用了。図 1 (b)-(d) に本ホルダー全体および多軸傾斜機構の外観を示す。

データ取得は当該電顕に付随しているトモグラフィー用ソフトウェアを用いた。(図 2 に本研究において用いた STEM-HAADF 法およびトモグラフィー法のデータ取得原理を示した。) また後述するように傾斜角度の選択方法、範囲、角度ステップがその後の再構築に大きな影響を及ぼすが、本研究においては原則として -60 度～60 度以上の角度範囲になるように試料を調整するとともに、角度ステップは 0 度近傍では 2 度毎、高角では 1 度毎とした。STEM トモグラフィーは平行入射の TEM トモグラフィーと異なり、一画像において試料高さの異なる領域をスキャンするため特に高傾斜試料においては連続的にディフォーカス値を変化させなくてならず、さらにその値も倍率によって異なる。そのため標準試料においてオートキャリブレーションを事前に行い、STEM プローブが常に試料表面上をスキャンするようにした。一方、各傾斜間のプローブ焦点の調整と試料ドリフトの補正是ソフトウェアに内蔵されている自動補正機能では限界があり、焦点については完全に手動で、試料ドリフトに関しても傾斜試料の画像間の相関をオートコリレーション関数を用いて評価しながら、一画像ごと手動で補正して一連の傾斜画像を取得した。通常、一組のデータセットは 100 枚程度の画像により構成される。

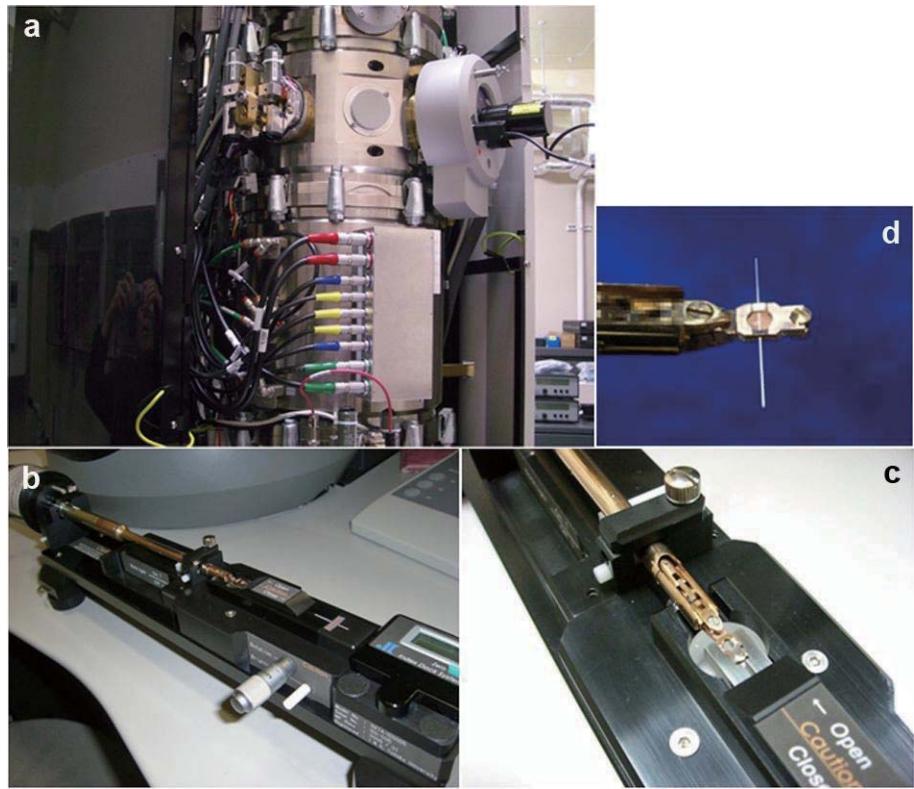


図 1 (a) 実験に用いた透過電子顕微鏡 (FEI Titan80-300) の試料導入部および球面収差補正装置の概観、(b) 3 軸ホルダーの概観、(c) 同試料部、(d) 傾斜機構

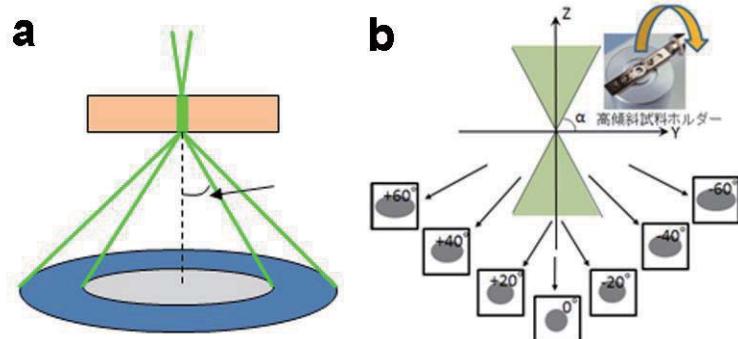


図 2 (a) 走査型透過電子顕微鏡 (STEM) における高角散乱暗視野法 (HAADF) の原理、(b) 三次元データ取得の原理

### 3. 結果と考察

#### 3.1 三次元観察法および再構築手法の検討

転位を含む金属組織の三次元可視化は透過電子顕微鏡による三次元トモグラフィー法が有効である。この手法の原理はいわゆる CT スキャンと同様に対象となるサンプルの二次元像を様々な方向から取得し三次元情報を再構築するものであるが、透過電子顕微鏡による三次元サンプルの場合、薄膜試料の観察となるためミッシングウェッジと一般に呼ばれる二次元情報の欠損する領域が発生し、再構築された三次元構造には無視できない誤差が生じる。このためデータ取得の精密化、再構築の方法の最適化が必要であることが知られている。ここでは代表的再構築方法である WBP (weighted back projection) ならびに SIRT (simultaneous iterative reconstruction technique) に関して当研究室で作成した Fe-Pd 微粒子の結果を用いて紹介する。前者はそれぞれの画像をフーリエ変換し、周波数空間において重みづけフィルターを通し後、再構築を行いそれを実空間に戻す方法であり、一方、後者は連続画像を実空間に投影し、実空間においてモデルを立てた後、計算による画像と実際の画像との差を繰り返しにより収斂させていくという手法である。

図 3 に今回実験で用いた微粒子から得た STEM-HAADF 像の例を示す。本研究で扱った微粒子の構造に関してはすでに詳細な報告を行っているが [1]、基本的には最初に蒸着された Pd 微粒子の周囲に Fe 微粒子がエピタキシャルに成長し、それを熱処理することによ

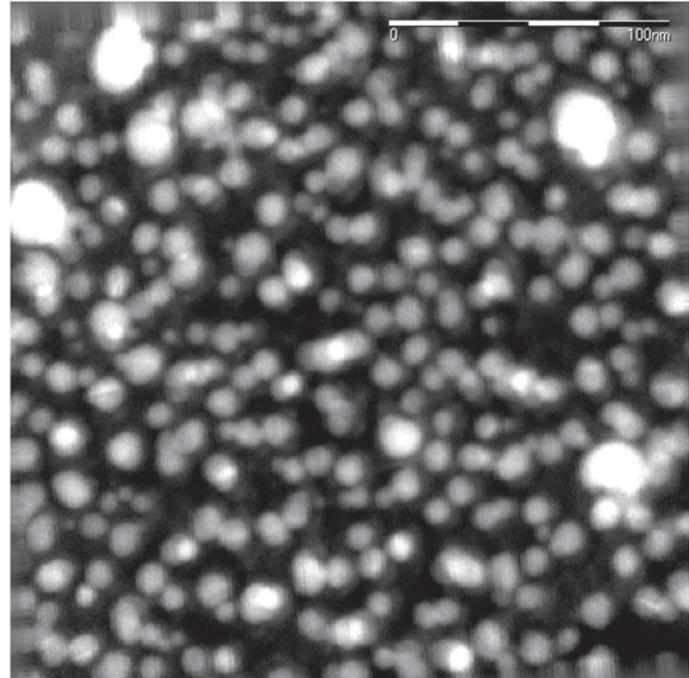


図 3 三次元再構築最適化条件探索のために用いた微粒子 (Fe-Pd 微粒子) の STEM-HAADF 像

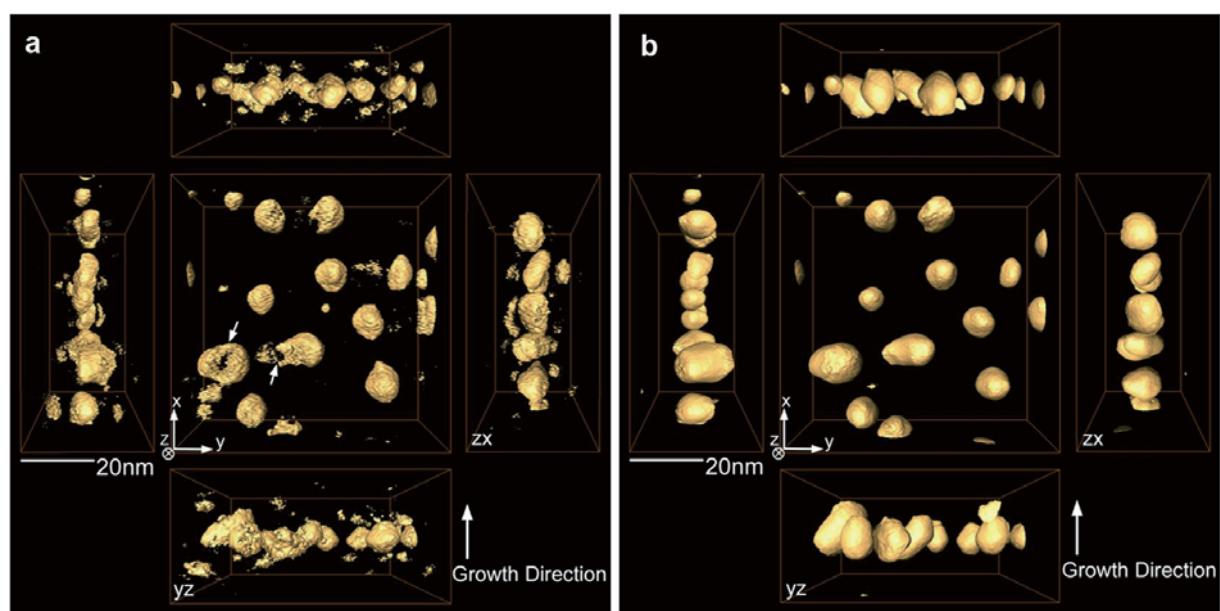


図 4 再構築アルゴリズムによる微粒子形状の評価 (a) WBP 法、(b) SIRT 法

り合金化している。図3においてもそれぞれの粒子がコア-シェル構造を持っているように観察されるが、それはSTEM-HAADF像が原子番号の差を反映しているからである。

図4は両方法を用いて再構築した結果である。WBP法(図4(a))に比べSIRT法(図4(b))は表面の凹凸等、ノイズの少ない結果が得られている一方、z方向に伸びた形状を呈していることがわかる。三次元布の定量的評価のためにはこの誤差を適正に評価しておくことが極めて重要である。本研究において我々はホログラフィー法等の他の手法で求めたサイズ分布とSTEM-HAADF三次元トモグラフィーによるサイズとの比較を行い三次元定量化に関する一定の成果を得た。(図5)この図のようにSIRT法ではミッシングエッジの効果により、実際よりもz方向に被対象物体が過大に評価されることを定性的に確認した。

一方、WBP法においてはz方向の誤差をいくつかの仮定の下で解析的に表現することが可能であり、たとえば次の表現が一般的に知られている。

$$d_z = e_{yz} \times d_y; \quad d_y = \frac{\pi D_y}{N}; \quad e_{yz} = \sqrt{\frac{\alpha + \sin \alpha \cos \alpha}{\alpha - \sin \alpha \cos \alpha}}$$

ここで $d_z$ および $d_y$ がz方向およびy方向の分解能(最小分解長さ)、 $D_y$ は観察領域の大きさ、 $N$ は再構築に用いる画像数、そして $\alpha$ が連続傾斜シリーズにおける最大傾斜角度である。また $e_{yz}$ はelongation factorと呼ばれている。本研究においてたとえば $D_y=75\text{nm}$ 、 $N=81$ 、 $\alpha=65^\circ$ を仮定すると $e_{yz}=0.42$ となり、z方向に再構築像が42%伸び、また分解能としては $d_y=2.9\text{nm}$ 、 $d_z=4.1\text{nm}$ となることを上記の結果は示している。

このことを検証するために直径1-2nmの微粒子を用いてWBP法において再構築を行った結果が図6である(INSA Lyon, T. Epicier教授(ICC-IMR客員教授との共同研究))。このようにWBP法の理論分解能として知られている大きさを下回るサイズにおいても微粒子は十分観察できることがわかる。これは再構築マップの強度しきい値の選択等の他の要因が最終的な分解能を決定していることを示唆する例であり、より具体的には個々の実空間画像のs/n比や画像間の軸ぶれといったデータの質に関するパラメータや、フーリエ空間中におけるフィルター処理の任意性などが重要であることを意味している。したがって今後三次元トモグラフィーの定量化にはミッシングエッジの問題

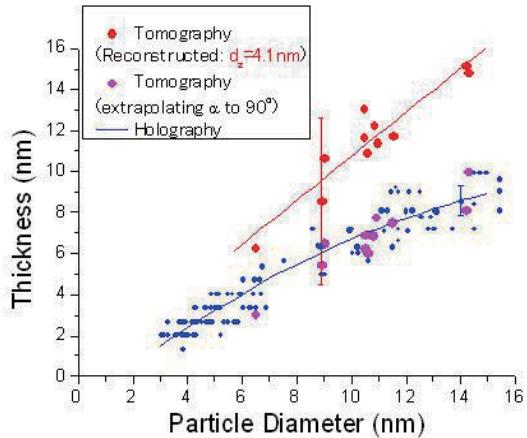


図5 微粒子のサイズ比較：赤線：トモグラフィー法による評価、青線：実際のサイズ

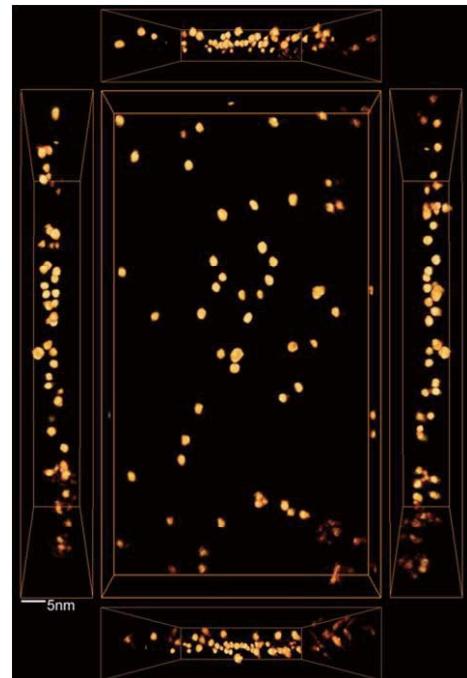


図6 トモグラフィーの公称分解能を下回るサイズの微粒子の再構築結果

だけでなく、上記のようなデータ取得から再構築までの間に存在する様々な要因を考慮する必要がある。

### 3.2 チタン合金の相界面の観察

前項までに示したように三次元トモグラフィー法を実用合金に応用するにあたってミッシングウェッジに起因する誤差を考慮することが重要でありことがわかったが、そのためには再構築方法の選択とともに実験的にはできるだけ傾斜角を大きくとること、さらに基本データセットを構成する一つ一つの画像におけるシグナル/ノイズ比を十分高くすることが必要であると考えられる。しかしながら実用材料においては周期律表において隣同士の原子により重要な合金系が構成されることも多い。そこで本研究においては次に STEM-HAADF 法を用いて金属組織を観測する際の原子番号の効果を吟味することとした。具体的には本研究の目的であるチタン合金の中でも典型的な Ti-V-Al 合金の相分離挙動を STEM-HAADF 法を用いて観察し、さらに三次元トモグラフィー法による可能性を検討することとした。

図 7 に Ti-12(mass%)V-2Al 合金を 950°C で 2hr 保持後、急冷によりマルテンサイト変態させた後、500°Cにおいて 24hr 時効処理して得た材料の STEM-HAADF 像である。この材料は時効焼鈍により V が非平衡六方晶 (hcp 構造) 組織から掃き出され、立方晶 (bcc 構造) を安定化する。しかし Ti と V の原子番号は 22 と 23 であり、この差が STEM-HAADF 像に反映されるかどうかは必ずしも自明ではない。さらに三次元トモグラフィー法においては上述したように再構築における誤差を最小限に押えるため試料を高角まで傾斜する必要がある。実際、図 7 は 62°まで傾斜して得た像であるが、見掛け上の試料厚さが増えていくにもかかわらず V が濃化している bcc 相と母相である hcp 相が分離されていることがわかる。このコントラストの差は HAADF の取り込み角や加速電圧等にも依存しており、今後、この方法をルーチン化していくに際し、このような実験条件がコントラストに与える効果の定量化が必要である。

この組織における bcc 相と hcp 相は Burgers の関係を満たすことを方位解析から明らかにしている (bcc 相の {110} 最密面と hcp 相の底面が平行)。また特性 X 線による分析結果では bcc 相には V が 38% 程度まで濃化している可能性が示唆された。すなわち二つの相の平均原子番号の差は Ti と V の差よりもさらに少なく、一連の傾斜シリーズから再構築を行うためには一般的に必要な軸合せ等に加え、それぞれの像のコントラストレベルの調整も欠かせない条件となる。図 8 にこのような注意を払って得た再構築像の一例を示す (再構築には WBP 法を用いた)。若干のノイズは存在するが、二つの相は明瞭に分離されており、Ti と V のような系においても濃度の異なった領域の三次元的分布状態を可



図 7 Ti-12V-2Al 合金のマルテンサイト相が相分離した後の組織 (STEM-HAADF 像)

視化することが可能であることが本研究の結果明らかとなつた。

一方、形状記憶効果を示す Ti-Nb-Sn 系合金 (bcc) では Sn の添加とともにマルテンサイト変態点が低下し、4wt%Sn で室温程度に到達する。一方、形状記憶効果をもたらすためには対称性の低いマルテンサイト相による変形の自由度の確保が必須であるが、本合金系においてその役割を担う  $\alpha''$  相は対称性の比較的高い斜方晶系に属し、またマトリックスとの整合性もよい。そこでこの  $\alpha''$  相の形状と母相との方位関係や晶癖面さらに転位等による変態歪みの吸収機構に関する情報を三次元観察により得ることを本研究の目的とした。

図 9 はこれまで本研究者らが実施した Ti-35wt%Nb 合金のマルテンサイト相のその場観察結果である。<sup>[2]</sup> 図 9(a) の回折パターンは直方晶と考えられているマルテンサイト相の存在と、そのうちの二つのバリエントが母相と極めて整合性よく存在しているこ

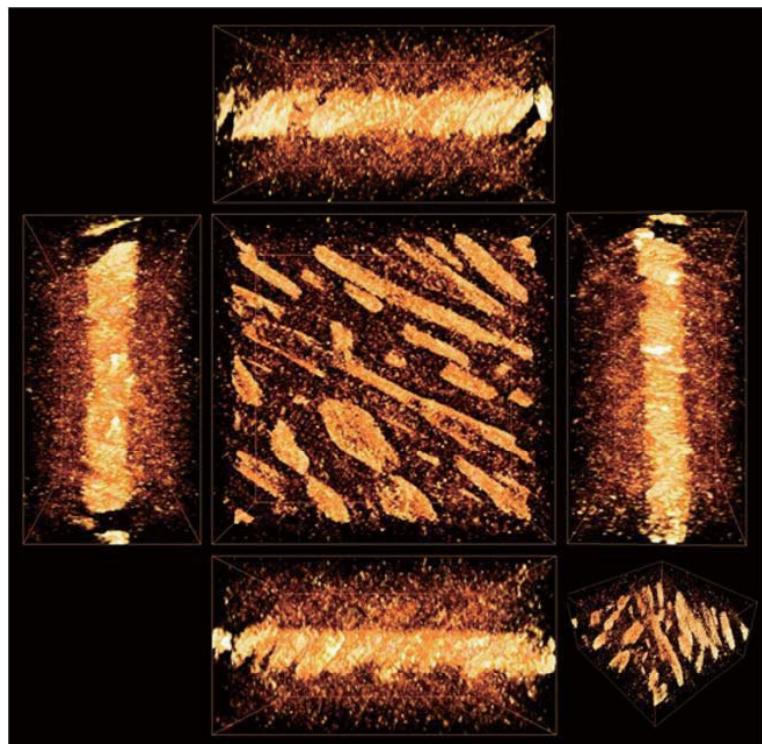


図 8 Ti-12V-2Al 合金における bcc 相および hcp 相の三次元分布 (WBP 法)

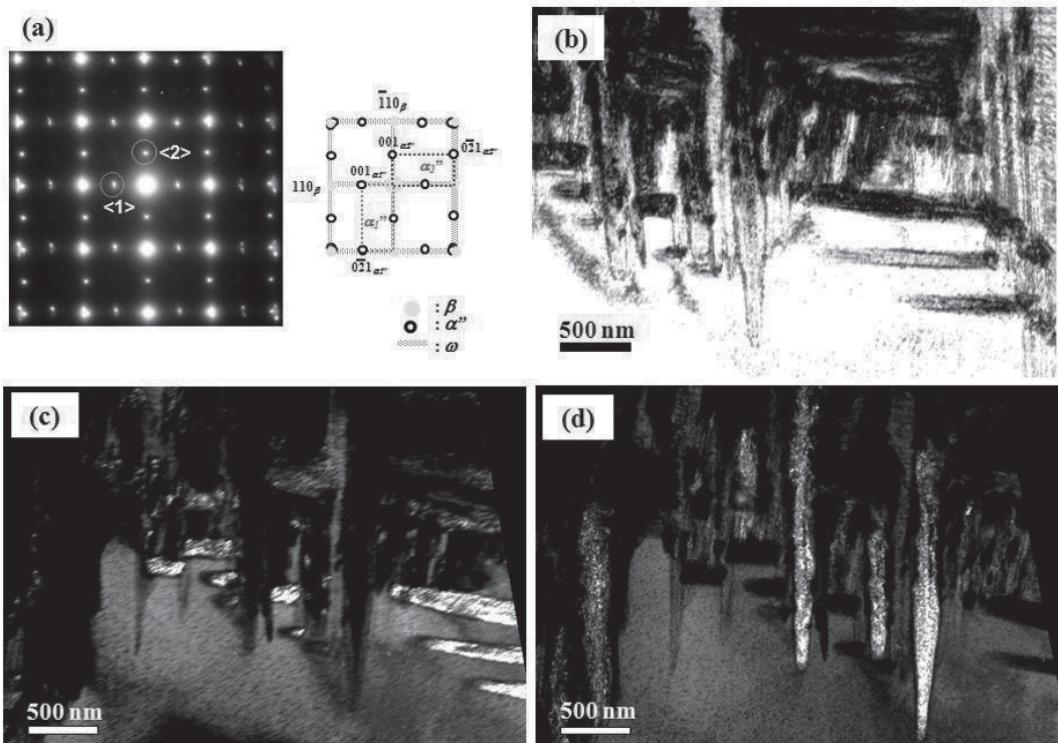


図 9 Ti-35 wt%Nb 合金のマルテンサイト相からの (a)回折パター (母相は 001 入射)、(b) 明視野像、(c) 暗視野像 ( $<1>$ の回折スポット)、(d) 暗視野像 ( $<2>$ の回折スポット) [2]

とを示している。図 9(b) は明視野像、(c), (d) はそれぞれ  $<1>$ ,  $<2>$  と示された回折スポットからの暗視野像である。

図 10(a) は本研究において上記した Ti-35wt%Nb 合金を 1323K において 3 時間保持後、焼入れして得た材料の  $<110>$  明視野像 (BF 像)

および制限視野回折パターンである。後者からわかるように 002 等の反射が分裂しており、マトリックスならびに  $\alpha''$  相の存在を確認できる。図 10(b) はこのうちマトリックス側からのスポットにより撮影した暗視野像で暗い領域が  $\alpha''$  相である。二つのバリエントの存在とともにマトリックス中に変態により誘起されたと思われる転位が多数存在していることがわかる。

本電顕の STEM 観察において最適な試料入射角は 10mrad 程度であり、平行ビーム状態とは異なり、コーン状に絞られた入射ビームの中には回折条件を満たした複数の電子線が存在する。これらは試料中の歪みと相互作用を起すので、透過ビーム方向に向けて試料を射出した電子波による明視野像 (STEM-BF 像) にはこのような動力学的効果が反映されると考えられる。そこで本研究においても STEM-BF モードで三次元観察を行い、また高角における回折パターンから 2 波条件と転位のコントラストの関係を吟味することとした。

図 11 に上述した試料の STEM-BF 像の一例を示す。この像は今回の実験条件下においてほぼ最大の 70° という傾斜のもとで撮影された像であるが、これまで報告した STEM-HAADF 像とは異なり、コントラストはマトリックスとマルテンサイト相との結晶方位、歪み等の動力学的効果、そして吸収の効果を反映したものである。この図だけからは必ずしも判別が難しいが、中心に見えるくさび状の明るいコントラストの領域が bcc マトリックス、その両側がマルテンサイト相である。実験的にはこのような連続傾斜像を軸ずれとフォーカスのずれを補正しながら取得することになる。

さらにマトリックス中に存在す

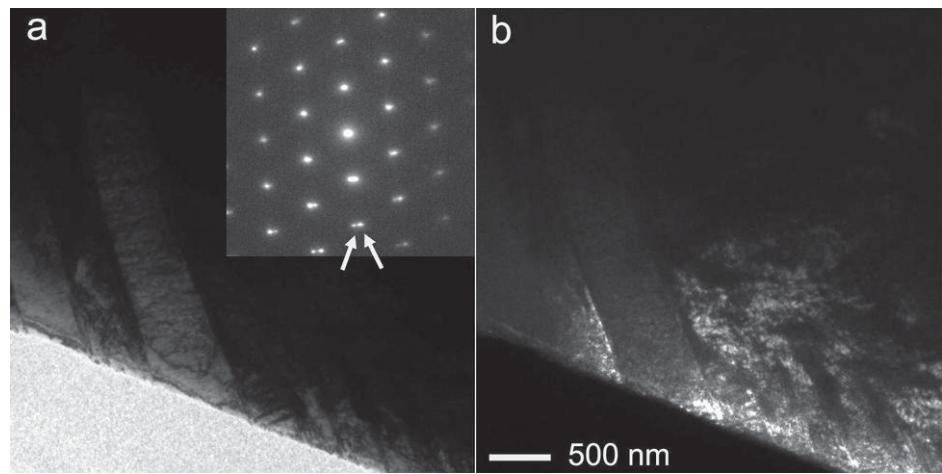


図 10 Ti-35 wt%Nb 合金の  $\alpha''$  相 ( $<110>_{bcc}$  入射) : (a) 明視野像と制限視野回折パターン、(b) 暗視野 (bcc マトリックス) 像

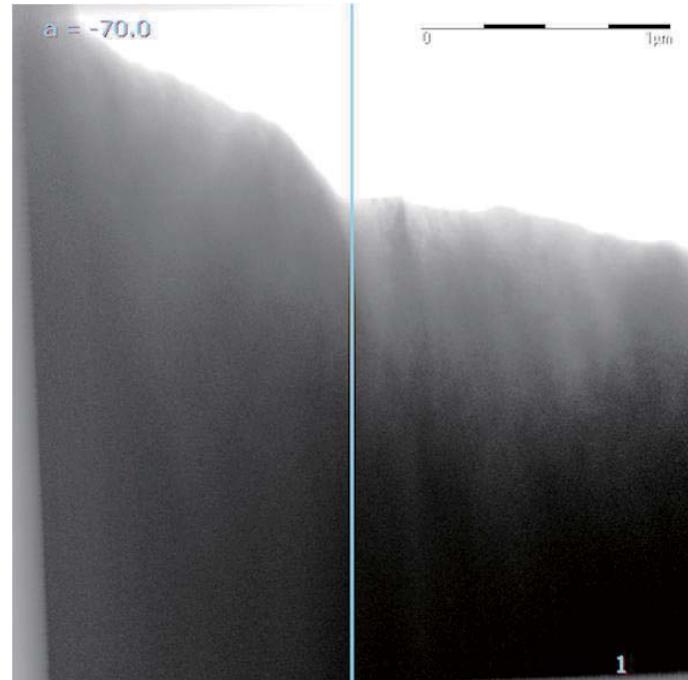


図 11 Ti-35 wt%Nb 合金の連続傾斜像の一部 (STEM-BF 像、70° 傾斜)

る変態転位の分布状態を三次元的に可視化するためにはこのような連続傾斜像において転位によるコントラストが傾斜角度にかかわらず普遍的に現れている必要がある。そのためには観察しようとする領域において常に同一の2波条件が満たされている必要がある。実験的にこのことを実現するためには晶帶軸が入射ビームに対して数度の範囲に入っている必要があります、また励起する回折波を含む系統反射が試料傾斜軸とかなりの精度で一致している必要があります。本予算で購入した3軸傾斜ホルダーが材料の歪み分布や第2相の分布などの三次元情報を得るために必須であることの理由はこの点にある。

図12には-40°から+30°までの傾斜範囲で得られたSTEM-BF像と回折パターンを示す。回折パターンでほぼ上下に通過する反射列が母相の $110$ 反射を含む系統反射であり、本実験において上記した条件が満たされた状態で一連のSTEM-BF像が得られたことを示唆する。

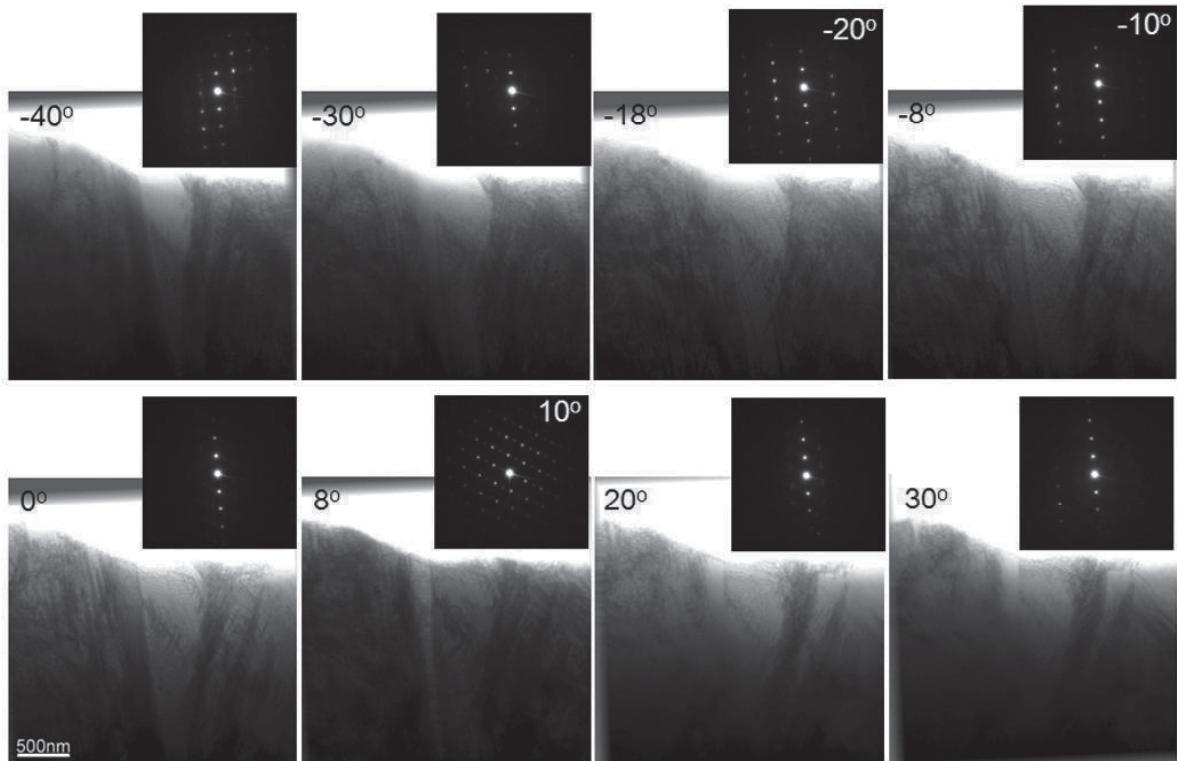


図12 Ti-35 wt%Nb 合金の STEM-BF 像と回折パターン

三次元再構築にあたってはまず暗く現れる転位のコントラストをはっきりと把握するためにすべてのSTEM-BF像のコントラストを反転させ、その後WBP法を用いることによりノイズと誤差という二つの要因の最適化を狙うこととした。図13に得られた最構築像のスナップショットを示す。中心の領域がマトリックスであり、交差している転位の分布状況が判別できる。一方、両側のマルテンサイト相の強度も一様ではなく回折等の効果が反映されているものと思われる。STEM-BF法において実験の目的から離れた回折コントラストの効果を再構築段階でどのように制御するかは今後の課題である。

bcc構造においてすべりは<111>方向に起こり、すべり面としては{110}, {112}, {123}等が知られている。すなわち通常の加工ではクロススリップが容易に起こるため、らせん転位はしばしば波状で不定形であることが知られている。しかし、今回観察された転位は規則正しく分布しており、変態に伴う応力に対しマトリックスが一様に変形したことがわかる。すなわちマトリックス中の転位の分布はこれらの転位が変態に伴ってbcc相に加えられた圧縮応力を散逸するために生じたものであることを示唆している。この材料において

て変態転位の挙動に関する報告はほとんど存在しないが、形状記憶効果はマルテンサイト変態が形態的に可逆的に起こることが前提であり、母相の塑性歪みもそのヒステリシスと伴う可逆性に影響を及ぼすことが考えらる。したがって今後、この分野の研究開発において本課題で取り扱った変態挙動の三次元観察はより重要になってくると思われ、測定の精密化はもちろんのこと、材料学的視点から研究を継続していくことが必須である。

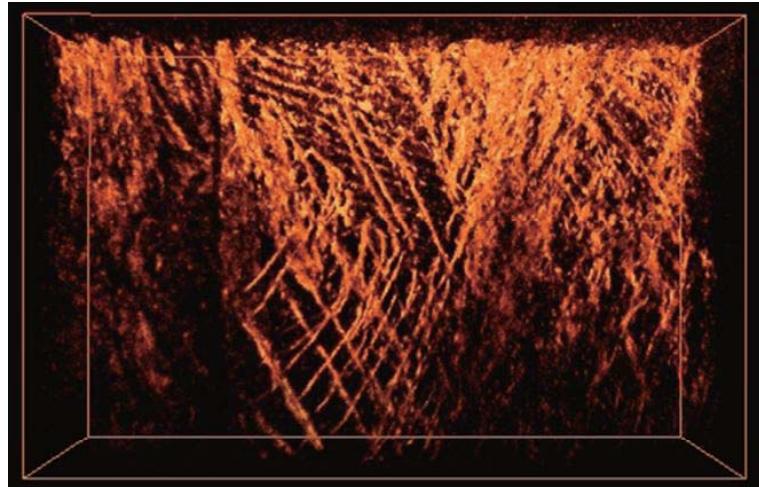


図 12 Ti-35 wt%Nb 合金の STEM-BF 三次元トモグラフィー像。両側がマルテンサイト相、中央が母相の転位によるコントラスト。

#### 4. 結言

三次元トモグラフィーのデータ取得が三軸ホルダーを用いて行えることを示し、データを再構築する際のミッシングウェッジに起因するアーティファクトを定量的に評価した。また Ti-Nb 系合金における  $\alpha''$  相と母相観察に本手法を応用し、変態転位の三次元構造の可視化が可能であることを示した。本研究は本所加工プロセス工学部門千葉晶彦教授、松本洋明助教、また水素機能材料工学研究部門折茂慎一教授、千星聰講師との共同研究として行われたものある。最後に本研究は本所のナノマテリアル創成事業によって遂行されたことを記し、謝意を表する。

#### 参考文献

- [1] "Three-dimensional shapes and distribution of FePd nanoparticles observed by electron tomography using high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy", K. Sato, K. Aoyagi, T.J. Konno, *J.Appl.Phys.* 107 024304 (2010)
- [2] "In-Situ Transmission Electron Microscopy Observation on the Phase Transformation of Ti-Nb-Sn shape memory alloys", S. Semboshi, T. Shirai, T.J. Konno, S. Hanada, *Met. Mat. Trans. A* 39A 2820 (2008).

Three dimensional tomographic technique applied to martensitic transformations  
in Ti alloys

Laboratory for Advanced Analysis of Materials  
T.J. Konno, T. Kiguchi, K. Sato

Abstract

Three dimensional electron tomography has paved a way to visualize nano-structure of materials. It is necessary, however, to both properly understand the algorithms and software for reconstruction and employ a special tilting specimen holder, which realizes simultaneously required crystallographic conditions and high-angle tilting for the data acquisition. In the present study, we thus examined possible artifacts, arising from the presence of missing wedge, of the two well-known algorithms, i.e., weighted back projection (WBP) and simultaneous iterative reconstruction technique (SIRT) methods. We then investigated the resolution of atomic numbers by examining partitioning of elements in decomposed titanium alloys with scanning transmission electron microscopy-high angle annular detector dark field (STEM-HAADF). Finally, we show that dynamical effects can three dimensionally viewed in STEM-BF (bright field) taking an example of dislocation networks observed in martensitic transformation.