

電子回折パターンのリアルタイム解析システム

はじめに

金属の材料特性は、金属組織や析出物(析出相)の形態、サイズ、分布などに大きく左右されます。TEM(透過型電子顕微鏡)は、微細な組織解析や析出物解析に有力な手法であり、観察と共にEDS元素分析や電子回折による物質同定が行える分析装置です。電子回折では、X線回折で捉えきれないナノサイズの析出物の結晶構造を同定する事が可能です。すなわち、TEMの利点は組織観察と共にどのような種類の析出物が、どこにどのような形態で存在しているかを直接観察できることです。しかし、残留 γ 相の様に元素組成が母相と区別できない結晶相や、構成元素が同じでも結晶構造に多様性がある鉄錆などは、EDS元素分析だけでは結晶構造を判別できません。更に、電子回折の解析にも多くの時間を要するため、観察中に「残留 γ 相は何処に存在しているのか」、「今はどの種類の錆を観察しているのか」が分からないという問題があります。そこで、観察中(リアルタイム)に物質同定ができる電子回折パターンの新規解析システムについて、ご紹介いたします。

新規解析システムの特徴

弊社が従来使用してきた電子回折パターン解析システムは、結晶パラメーターの1つである空間群の解釈が人の判断に委ねられていたため、信頼性不足の可能性があり、解析にも多くの時間を要していました。そこで弊社は、解析時間の短縮化と信頼性向上をめざして、独自の解析アルゴリズムを主体とした解析システムを新規開発しました。

(1) 自動解析による簡便化

従来は、複数存在する候補物質の中から、撮影された電子回折パターンに一致する物質を決めるまでに、図1(a)に示すようなステップが必要でした。赤の矢印で示す部分は電子回折パターンの解析ソフトで行わせ、青色の枠で囲った部分や青い矢印で示される部分は

人手に委ねられていました。そのため、人手による処理と計算に多くの時間を要していました。

そこで、弊社は独自の解析アルゴリズムを開発し、図1(a)の作業を図1(b)に示す自動解析に置き換える事で解析の簡便化を実現しました。これにより、析出物等の解析が迅速に行えるようになりました。

(2) リアルタイム解析の必要性和解析例

図2(a)に示す写真は、鋼板表面にできた錆の電子回折パターンです。TEM観察中にEDS元素分析により鉄と酸素が検出され、鉄系酸化物の存在が確認できましたが、 α -FeO(OH)、 β -FeO(OH)、 γ -FeO(OH)、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO 等のいずれを観察しているのかが不明です。本解析システムで図1(b)を実行すると、即座に γ -FeO(OH)と決定する事ができました。さらに、本解析システムは、 γ -FeO(OH)の結晶パラメーター[斜方晶、空間群:Bbmm、格子定数: $a=12.52\text{ \AA}$ 、 $b=3.87\text{ \AA}$ 、 $c=3.07\text{ \AA}$]から図2(b)の様な計算パターンを作図し、図2(a)の撮影パターンに重ねて表示できるため、指数付けの結果から結晶方位と結晶形状の関係を考えながら観察する事もできます。

しかし、電子回折パターンは、撮影方位によっては複数の候補物質で一致するため同定できない事例もあります。TEM観察時に新規解析システムでリアルタイム解析をすれば、同定の可能/不可能を即座に判定できるため、同定不可能な場合でも試料傾斜により電子ビームの入射方位を変えて回折パターンを撮りなおし、再解析する事が可能となります。このように、人間とコンピューターによる対話を通して信頼性の高いデータを効率良く得られるようになります。

(3) 空間群データベースの完備と自動計算処理による信頼性の向上

電子回折パターンの回折スポット位置を決定する結晶構造パラメーターの1つに、空間群と反射条件があります。空間群番号がわか

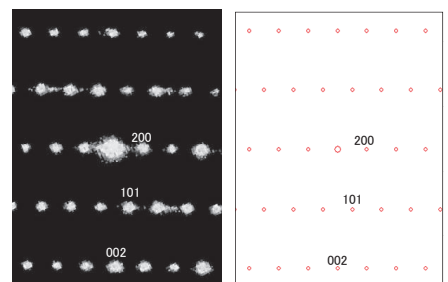


図2 撮影された電子回折パターンと計算パターン
(a)撮影された電子回折パターン (b)[010] γ -FeO(OH)の計算パターン
白い点が回折スポット、数字は面指数 空間群はBbmm、○は回折スポット

図2 撮影された電子回折パターンと計算パターン

れば反射条件をInternational Tables for Crystallography(以下IT)から検索できますが、図2(b)に示す γ -FeO(OH)の空間群Bbmm(空間群No.63)に該当する反射条件はITに掲載されてないため注意が必要です。ITでBbmmに該当するNo.63の空間群を検索するとBbmmではなくCmcmの反射条件が掲載されています。そのまま使用すると図3(b)に示すように赤い矢印で示す列の回折スポットが無い誤った計算パターンを作図してしまいます。この様な物質同定のトラブルを防止するため、新規解析システムでは、ITに記載されている230種の空間群および反射条件に加え、ITに記載されていない300種もプログラム化し自動計算させる様にしました。このように本解析システムは全空間群を網羅する事により信頼性が向上し、多くの材料でリアルタイム解析が可能になりました。

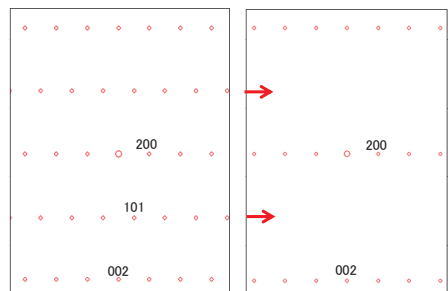


図3 正しい計算パターンと誤った計算パターン
(a)空間群Bbmmで計算した [010] γ -FeO(OH)の計算パターン (正しいパターン) ○は回折スポットの位置を示す
(b)空間群Cmcmで計算した [010] γ -FeO(OH)の計算パターン (誤ったパターン) ○は回折スポットの位置を示す

図3 正しい計算パターンと誤った計算パターン

おわりに

新規解析システムはTEM観察中にリアルタイムで解析できるため、特定の析出物を狙って撮影したり、結晶方位を考慮しながら観察する事が可能です。

例えばEDS元素分析では判別困難な析出物を調べたい、あるいはTEM観察時に解析しながら観察したい方などをご相談ください。

お問い合わせ先

富津事業所 解析ソリューション部 構造解析室
伊藤 敦広
TEL: 0439-80-2866 FAX: 0439-80-2767
E-mail: itoh-atsuhiko@nsst.jp

●お問い合わせはこちら

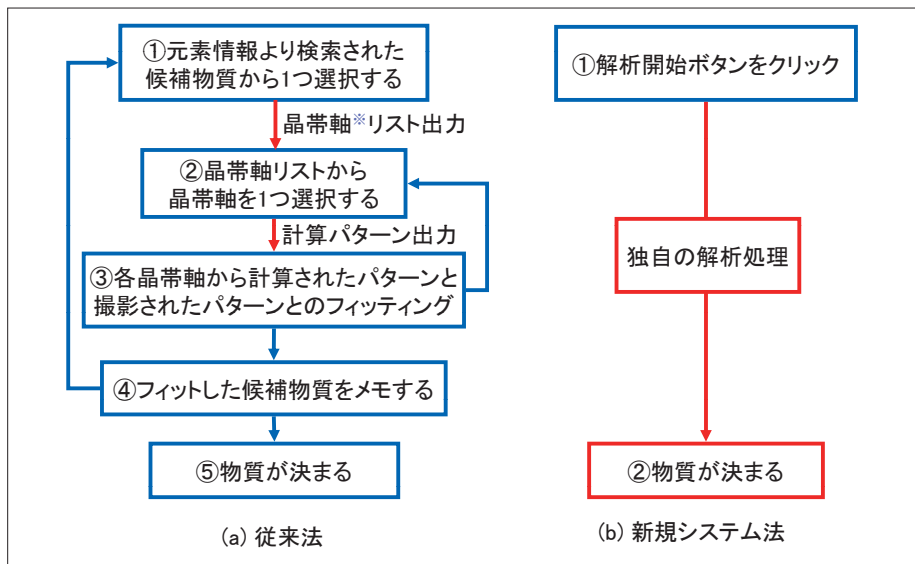


図1 電子回折パターンの解析ステップ

※晶帯軸とは、ある方向に平行な格子面群(晶帯)の方向である。