

3D-XRD による 3D 結晶方位解析 Orientation Analysis in 3D by 3D-XRD

豊橋技術科学大学 生産システム工学系 小林正和, 戸田裕之

1. はじめに

ここ数年、材料を三次元的に評価・観察する幾つもの実験手法が比較的容易に利用可能になってきた。現実空間は三次元である。材料の本質を理解するためにこれらの評価・観察に関心が集まっている。一昔前では、3D データは 2D に比べ膨大な量となるため、ハンドリングが困難であったが、コンピュータの計算能力の向上により、それらを容易に扱えるようになった背景もあるだろう。

これまで、著者らの研究グループは放射光トモグラフィー(CT)を使って、金属材料の内部を三次元可視化し、組織要因と変形や破壊の関係に関する研究¹⁾を行っている。特に、我々のグループでは、材料内部の変形評価の手段として、高分解能CT撮像した 3D 画像に見られる組織特徴点追跡による 3D ひずみマッピング法²⁾を開発してきた。この手法を使えば、Fig. 1 に示すように個々の結晶粒内部の 3D ひずみマッピングを得ることも可能である。しかしながら、高分解能CTで内部介在物や欠陥を見ることはできても、結晶方位情報を得ることはできない。本研究では、CTによる 3D ひずみマッピング法と組み合わせることで、多結晶材料内部の変形挙動の解析が大きく進展すると期待できる三次元X線回折(3D-XRD)を行った。3D-XRD³⁾はデンマークのRisøグループが勢力的に開発を行っている非破壊で 3D の結晶方位分布を得ることができる放射光を使った手法である。これまで、3D-XRDは再結晶⁴⁾、結晶粒成長⁵⁾、変形時の格子回転⁶⁾などの観察に利用されている。本講演では、3D-XRDの開発ビームラインである欧州の放射光施設ESRFのID11における結晶方位解析と日本の放射光施設SPring-8における結晶方位解析について述べる。

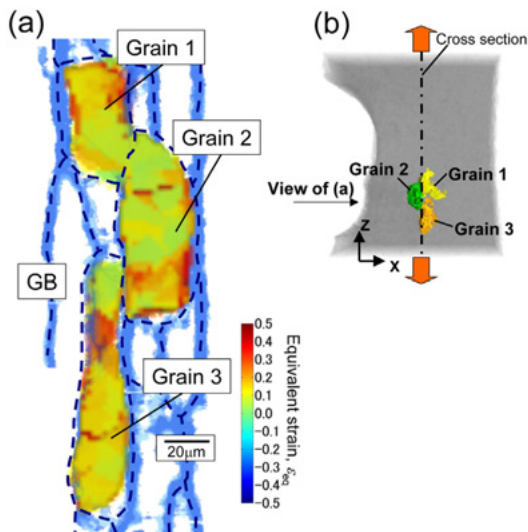


Fig. 1 3D strain mapping within grains

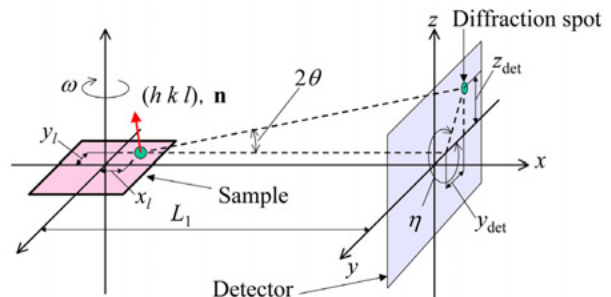


Fig. 2 3D-XRD geometry

2. 基本原理

三次元の測定であっても、X線回折の基本はよく知られたブラッグの条件のみである。

$$2d\sin(\theta) = n\lambda$$

d は格子面間隔、 λ は入射X線の波長、 n は自然数である。ブラッグの条件が満たされたときに回折点 (i.e. 結晶面の向きの情報) を得ることができる。したがって、結晶面の情報を得るためには θ をスキャンせねばならないが、 θ を変えて情報を得るのが一般的である。Fig.2 に 3D-XRD のジオメトリを示す。試

料を ω 回転させることで、 θ を変化させる。このときの、ディテクタ上の回折点 (y_{det} , z_{det}) と回折の原点 (x_i , y_i) の関係は以下で与えられる。

$$y_{det} = -(L_1 - x_i)\tan(2\theta)\sin(\eta) + y_i$$

$$z_{det} = (L_1 - x_i)\tan(2\theta)\cos(\eta)$$

η はビーム方向x軸回りの角度である。 ω を変えて、(y_{det} , z_{det}) を計測し、 θ , η , x_i および y_i を求めるが、実際の計測では、試料回転軸とディテクタまでの距離、ディテクタのx軸、y軸およびz軸回りの回転を如何に正確なものとするかが重要な問題である。また、試料をディテクタの前で回転させる配置はCTのセットアップに非常に似ている。

3.1 ID11@ESRF での 3D 結晶方位解析

欧州の放射光施設ESRFの回折実験用ビームラインID11で、3D-XRDによる3D結晶方位解析を行った。試料は、結晶方位測定後の放射光CTを利用した3Dひずみマッピングのために組織調整したAl-5wt%Cu合金である。圧延・再結晶で結晶粒サイズを調整した後、マーカーとなる粒子を析出させた。Fig. 3に試料作製プロセスを示す。合金板材から0.6mm×0.6mmの断面積を持つ小試験片を作成した。Fig. 4に放射光を使ったマイクロトモグラフィーによるその断層像を示す。断層像において、結晶粒内に棒状で幾分小さな、粒界に粗大なAl₂Cu析出粒子が確認できる。図の下側の表面付近には鋳造過程でできたと思われる粗大な粒子が存在している。材料の一部にはき裂が見られる。粒子サイズは、粒界上のもので平均2 μ m程度であり、結晶粒サイズはおおよそ100~200 μ m程度となっている。

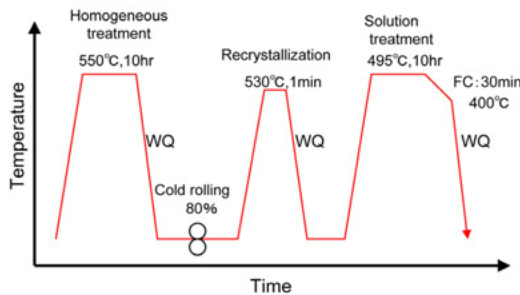


Fig. 3 sample preparation

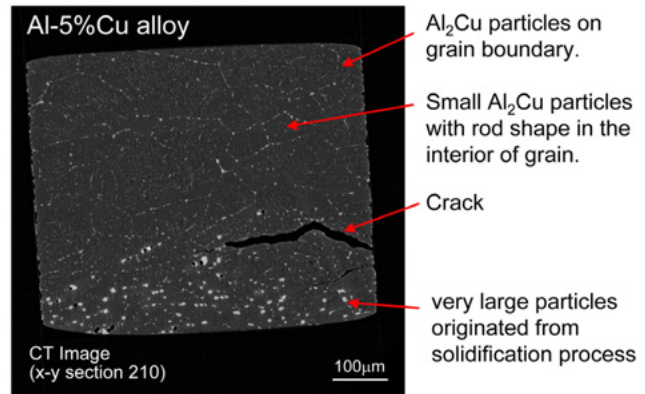


Fig. 4 Microstructure of sample by microtomography

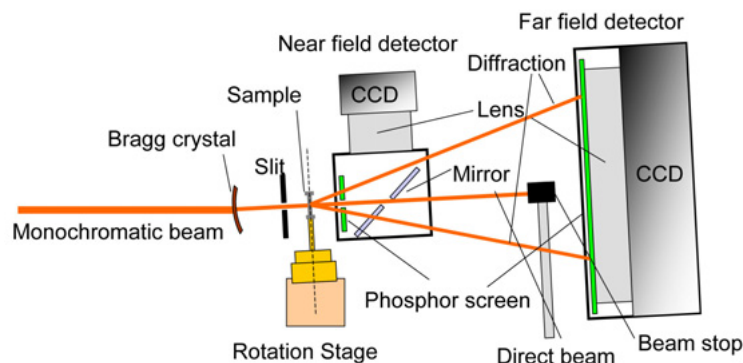


Fig. 5 3D-XRD set-up at ID11 in ESRF

Fig. 5にESRFのID11におけるセットアップの模式図を示す。ID11の光源はアンジュレータで、 >50 keVで利用される。本実験では69.5keVが使われた。光源からのX線ビームはモノクロメータにより単色化され、光学ハッチへと導かれる。ビームは、湾曲させられた単結晶Siによって集光し、スリットを通ることで、高さ10 μ mで幅数mmのフラットビームとなる。ここでビームは光源からのビーム方

向に対して数度上向きになる。それに合わせて、回転ステージおよびディテクタは水平から傾けて設置される。回折像の取得には、大小2つの可視光変換型の2Dディテクタが使われた。試料に近接した小さなディテクタ（画素数1536×1024、画素サイズ4.3μm）には、ダイレクトビームが当たらないよう、可視光変換スクリーンおよびミラーにスリットが設けられている。離れた位置に設置された大きなディテクタ（画素数2048×2048、画素サイズ50μm）の前にはダイレクトビームストップが置いてある。試料ディテクタ間の距離は近いもの遠いもの、それぞれ、約15mmと195mmである。回転ステージ上で試料が回転中心にあるように位置合わせを行い、試料にビームを照射し、立方晶の対称性を考慮して、回転角度が−22.5°~22.5°および67.5°~112.5°で回折像のスキャンを行った。スキャン条件は、露光時間2sで露光中0.5°回転させた。画像は2つのディテクタで同時に取りられ、1断層のデータ（180枚）の取得に約6分かかる。1断層の回折スキャンが終わったら、10μm試料を下げて、繰返しスキャンする。

Fig. 6(a)に試料に近いディテクタ、(b)に試料から離れたディテクタで同時に得られた回折像を示す。(a)の中央に見えるのはスクリーンとミラーのスリットの影である。近傍のディテクタでは回折点の配置は規則的でないように見えるが、離れたディテクタの(b)では回折点がリング状になっていることが分かる。母相のアルミニウムに加え、析出物のAl₂Cuの回折点も出ている。

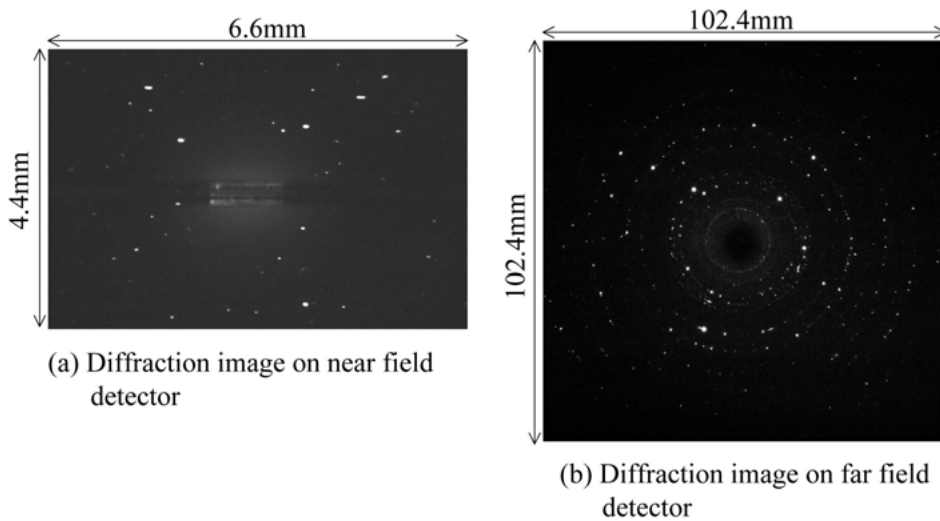


Fig. 6 Captured diffraction images

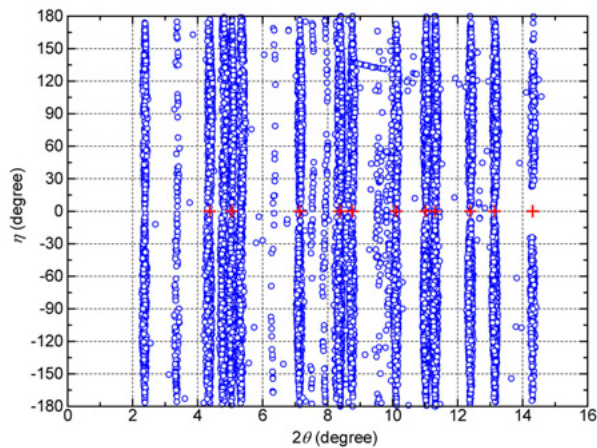


Fig. 7 2θ vs. η

結晶方位解析は、試料から離れた位置に設置した大きなディテクタから行った。結晶方位解析はビーム、回転中心およびディテクタの位置関係が重要である。これらの位置関係は、位置校正として単結晶の回折スキャンを行い、その回折データを用いて注意深く求めた。試料から離れた位置の大きなディテクタでは、Fig.6(b)で示されるように回折リングの判別が容易であることから、個々の回折点の2θ、す

なわち、回折面が分かる。結晶格子の面間隔が、同じまたは近くなければ、アルミニウムと Al_2Cu の回折点を分けることもできる。Fig. 7に、画像解析で各回折点の位置を求め、その位置から、回折角 2θ とビーム方向軸回りの回転角 η を求めプロットした図を示す。図にはアルミニウムの格子定数 0.405nm, X線エネルギー69.5keVのときの 2θ 位置が赤+で示されている。アルミニウムの位置以外の直線上に並んだ回折点は Al_2Cu のものであり、直線状に並んでないものはノイズである。 Al_2Cu の回折点およびノイズを取り除き、アルミニウムについてのみ 2θ および η から回折面の法線ベクトル方向と面間隔を逆格子にて求めた。すべての逆格子ベクトルの中から、アルミニウムの逆格子にマッチングする組合せを選び出す。組みによって異なる面の方向が決まれば、面法線ベクトルの差から結晶方位が決定できる。試料から離れた位置の大きなディテクタの画素サイズは $50\mu\text{m}$ であるので、回折点の原点を精度良く求めることはできない。一方、試料に近いディテクタでは回折点の位置から回折面の判別が困難である。そこで、試料から離れたディテクタで特定できた結晶方位を前方のディテクタの回折像から探し出す。そうすることで、特定の結晶粒から生じた回折点の組が特定でき、それらの位置から回折の原点である結晶粒の位置が推定できる。これら一連の解析は、Risø DTUとESRF ID11で開発された解析ソフトウェアFableおよびImageD11を使って行った⁷⁾。

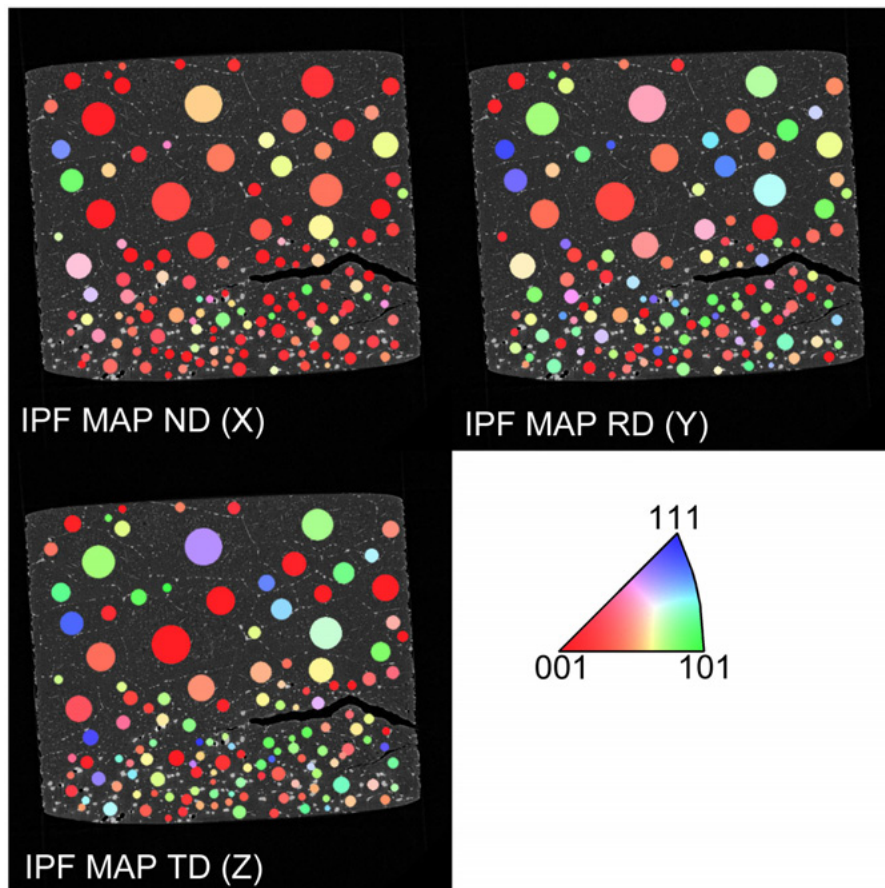


Fig. 8 Result of 3D orientation analysis.

Fig. 8に、マイクロトモグラフィーの断層像と合わせて表示した結晶方位解析結果を示す。円の色は、球面三角形で示された結晶方位を表し、プロットした円のサイズは、因子を考慮した002面回折の強度和に対応している。粒界上の析出物の配列から推測できる結晶粒の位置と回折原点の位置が対応していることが確認できる。また、回折強度と結晶粒サイズとの相関が伺える。

3.2 BL20XU@SPRING-8での3D結晶方位解析

SPRING-8のBL20XUで3D-XRDを行った。BL20XUはCTをはじめとするイメージング用のビームラインである。BL20XUの第2ハッチにて、CT用の機材を流用し、3D-XRDによる測定を行った。回

転ステージ，ディテクタは既存の CT 用のものを用いた。ESRF では中央にスリットのある 3D-XRD 専用のディテクタが使われているが，SPring-8 ではそのようなものは利用できない。そこでディテクタをビームより上方に置き，回折リングの上半分のみを利用することとした。ビームより下半分の不足情報は，立方晶系結晶の対称性を利用して回転角度 ω を増すことで補う。セットアップの概略図は Fig. 9 に示される。ESRF の回折実験用ビームライン ID11 では，一つの回折画像の取得のために回転ステージとカメラの連動したコントロールが可能となっている。すなわち，任意の回転角度 ω 間を任意の秒数で走査した画像をコントロールコマンド一つで得ることができる。一方，BL20XU の CT では通常ステージを一定速度で回転させ，等間隔で画像を得る。加えて，CCD から PC への画像の転送に高速なカメラでも約 300ms 程度の時間が必要であることも考慮し，ステージの回転を往復させ，往路では偶数番目の画像を取得し，復路では奇数番目の画像を取得するコントロールを採用することにした。そうすることで，次の画像取得までの空き時間は，CCD から PC へのデータ転送に利用できる。このような手法で $-180^\circ \sim 180^\circ$ もしくは $-90^\circ \sim 90^\circ$ の回転角 ω の間を 1° 毎に 1s または 0.5s の露光時間で撮像を行った。露光 0.5s の条件は今回使ったのシステムで最も速く撮像できる条件である。試したディテクタサイズは，可変倍率のレンズを使い画素数 2000×1312 で画素サイズ $6.63\mu\text{m}$ と $16.9\mu\text{m}$ である。試料とディテクタ間の距離はそれぞれ，約 8mm，約 19mm である。X 線エネルギーは BL20XU で Si(111)二結晶モノクロメータで利用可能な 35keV を選定した。また，3D-XRD の計測と同時に同一箇所の CT の断層像も得られると解析場所の確認などができ便利である。試料の確実な位置合わせと CT 撮像を行うため，マイクロ CT 用のセットアップ（画素数 2000×1312 ，画素サイズ $0.5\mu\text{m}$ ）も準備した。ディテクタを入れ替えることで 3D-XRD と CT の測定が容易に行える。

試料とディテクタ間の距離およびディテクタの傾きの算出は，部分的に単結晶になっている焼なました純アルミニウムの $\phi 25\mu\text{m}$ のワイヤーを用いて行った。3D-XRD を試した試料は，多結晶材料の変形調査のためモデル試料として作製した Al-4wt%Pb 合金である。この試料の結晶粒サイズは圧延，再結晶により約 $200\mu\text{m}$ に調整されている。組織中には $1\mu\text{m}$ 程度の Pb 粒子が含まれている。Fig. 10 に画素サイズ $6.63\mu\text{m}$ のディテクタでの回折像を示す。

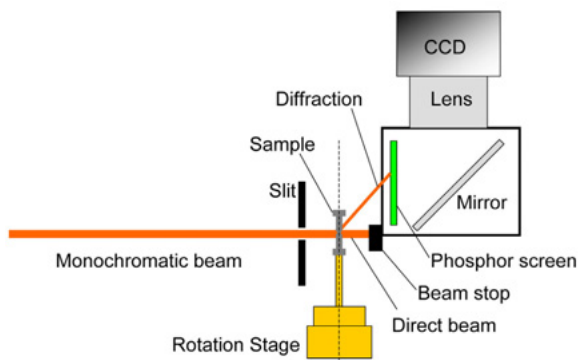


Fig. 9 3D-XRD set-up at BL20XU in SPring-8

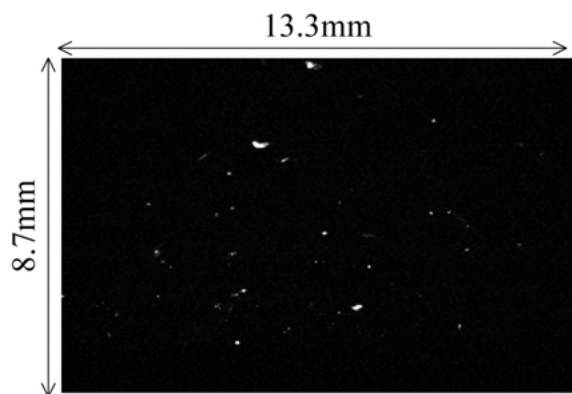


Fig. 10 Diffraction snapshot in Al-4wt%Pb alloy

回折像には，幾つかの歪な形状の大きな回折点と，小さな回折点が見られる。幾つかの条件を試したところ，露光時間 0.5s のスキャンはデータの抜け落ちなく可能である。しかし，位置合せ用の $\phi 25\mu\text{m}$ のワイヤーの回折像の回折強度を見ると，画素サイズ $6.63\mu\text{m}$ で 0.5s の露光では回折強度が不足し，画像処理で回折スポットの位置を割り出すことは難しい。この条件で撮像するなら，より X 線のフラックスが必要である。画素サイズ $6.63\mu\text{m}$ でも 1s の露光ならば，十分な回折強度が得られた。Al-4wt%Pb 試料では，結晶粒が大きいこともあり，回折強度の最も強い(111)面のスポットはディテクタのレンジをオーバーしてしまう場合があった。

4. おわりに

ESRF の ID11 と SPring-8 での 3D-XRD による 3D 結晶方位測定について述べた。SEM/EBSD と同様に，材料研究に利用するなら少なくとも $1 \sim 5\mu\text{m}$ の分解能が欲しいところである。しかしながら，現状

の空間分解能はおよそ 10 μ m 程度である。ESRF の ID11 では、高分解能化へ向けて X 線フラックスの向上、ディテクタの高精細化、高効率スクリーンの開発が進められている。これらを生かすには、正確なディテクタジオメトリが得られる必要があるが、正しいディテクタジオメトリを見出すには、少なからず経験が必要である。SPring-8 では既存機器を使っでの 3D-XRD 測定を試みた。SPring-8 においては、材料研究の一つの手段として使い易い手法としてまとめあげるため、ディテクタジオメトリの影響をできる限り受けにくい回折位置の特定方法を開発する必要があるように考えている。

謝 辞

本研究の大部分は、豊橋技術科学大学若手研究者育成プログラムにより、海外研修中に行ったものである。研修を許可くださった豊橋技術科学大学の戸田教授をはじめとする関係各位、受入先研究機関である Risø DTU の D. J. Jensen 博士、ESRF での実験機会を与えてくださった H. F. Poulsen 博士、ESRF の ID11 の J. Wright 博士、解析を手助け頂いた S. Schmidt 博士に感謝いたします。また、SPring-8 の実験（課題番号：2008A1498,2009A1554）に協力くださったビームライン担当の上杉氏、竹内氏および鈴木氏に感謝します。本研究は科研費（20760466）、（社）日本アルミニウム協会の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) 例えば、H. Toda, S. Yamamoto, M. Kobayashi, K. Uesugi, H. Zhang, *Acta Materialia* 56 (2008) 6027-6039.
- 2) M. Kobayashi, H. Toda, Y. Kawai, T. Ohgaki, K. Uesugi, D. S. Wilkinson, T. Kobayashi, Y. Aoki and M. Nakazawa, High-density 3-D mapping of Internal Strain by Tracking Microstructural Features, *Acta Materialia* 56 (2008) 2167-8211;218
- 3) H.F. Poulsen, *Three-dimensional X-ray Diffraction Microscopy*, Springer, Berlin, 2004
- 4) S. Schmidt, S. F. Nielsen, C. Gundlach, L. Margulies, X. Huang, D. Juul Jensen, *SCIENCE* VOL 305 9 JULY 2004.
- 5) S. Schmidt, U.L. Olsen, H.F. Poulsen, H.O. Sørensen, E.M. Lauridsen, L. Margulies, C. Mauricec and D. Juul Jensen, *Scripta Materialia*, 59 (2008) 491-494.
- 6) H.F. Poulsen, L. Margulies, S. Schmidt, G. Winther, *Acta Materialia* 51 (2003) 3821-3830.
- 7) <http://sourceforge.net/apps/trac/fable/wiki/WikiStart>