

X線回折プロファイル解析を用いた転位密度導出 -超微細粒銅への適用を例に-

○宮嶋陽司

金沢大学 理工学域 機械工学系

第16回SPring-8金属材料評価研究会／

第57回SPring-8先端利用技術ワークショップ

「X線回折プロファイル解析を用いた放射光その場X線回折測定による
金属材料の変形組織解析」

日時:2021年3月4日(木) 13時30分～16時05分 (14:15～14:45)

開催形式:オンライン開催(使用ツール: Cisco WebExを予定)、技術交流会:無し

主催:(公財)高輝度光科学研究センター(JASRI)

SPring-8利用推進協議会

後援:(一社)軽金属学会、(一社)日本機械学会、(一社)日本鉄鋼協会、(一社)溶接学会、(公社)応用物理学会、
(公社)日本金属学会、(公社)日本材料学会、光ビームプラットフォーム

1. SPring-8における引張試験中その場XRD測定
 - ・超微細粒銅への適用を例に[1]
 - ・古典的Williamson-Hall法
2. 古典的Warren-Averbach法[2]に関して何点

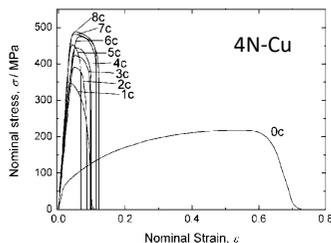
[1] Y. Miyajima *et al.*, *Phil. Mag Lett.*, **96** (2016) 294.

[2] Warren, *Progr. Met. Phys.*, **8** (1959) 147.

背景

巨大ひずみ加工を用いて作製される、結晶粒径数 μm 以下の超微細粒金属(Ultrafine grained metals: UFG)は、高強度であることや特異な力学特性を示すことから興味を集めている。

1. 変形応力が強い温度依存性とひずみ速度依存性を持つ [3].
2. 変形の活性化体積が逆温度依存性を示す [4].
3. 焼鈍硬化と加工軟化を示す [5].
4. UFG-AIが降伏点降下現象を示す [6].



[3] T. Kunimine *et al.*, *Mater. Trans.*, **50** (2009) 64.

[4] T. Kunimine *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **46**(2011) 4302.

[5] X.Huang *et al.*, *Science*, **312** (2006) 249.

[6] N. Tsuji *et al.*, *Scripta Mater.*, **47** (2002) 893.

背景

巨大ひずみ加工を用いて作製される、結晶粒径数 μm 以下の超微細粒金属(Ultrafine grained metals: UFG)は、高強度であることや特異な力学特性を示すことから興味を集めている。

1. 変形応力が強い温度依存性とひずみ速度依存性を持つ [3].
2. 変形の活性化体積が逆温度依存性を示す [4].
3. 焼鈍硬化と加工軟化を示す [5].
4. UFG-AIが降伏点降下現象を示す [6].

力学特性を考える上で組織の理解は重要であり、特異な力学特性は大量に導入された粒界と転位が原因であるとされるものの、UFGの転位密度 ρ の報告はわずかであった。

背景

UFGの転位密度 ρ の測定を行う

ρ の測定が可能な測定（観察）法

- 透過型電子顕微鏡観察法/操作透過電子顕微鏡観察法 (Transmission electron microscopy / Scanning transmission electron microscopy: TEM/STEM)
- X線回折法 (X-ray diffraction: XRD)
- 中性子回折法 (Neutron diffraction)
- 電気比抵抗測定
- 陽電子消滅法 (Positron annihilation spectroscopy: PAS)
- 示差走査熱量測定 (Differential scanning calorimetry: DSC)

目的

巨大ひずみ加工を用いて作製されたUFG材の変形機構は未だ不明である。そこでUFG材の変形中の転位密度の変化から、変形機構に関する情報が得られないか？

UFG材の変形中転位密度測定を行う必要がある。

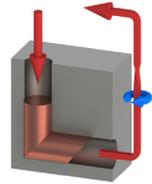


実験方法

Sample preparation

<試料作製条件>

- 純銅棒 (99.99 wt.%, $\phi 10\text{mm} \times 60\text{mm}$)
- 873K 3.6ks (1h) 焼鈍
- Equal-channel angular pressing (ECAP) 8pass による結晶粒微細化
- 粒径: $d_{\text{HAGB}}=800\text{nm}$, $d_{\text{GB}}=400\text{nm}$



平行部:長さ20mm, 幅3 mm,
厚さ:0.4mm
R部:1mm

初期ひずみ速度: $8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

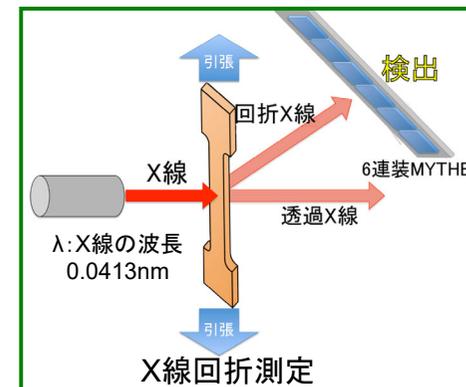


実験方法

測定系

ビームライン: SPring-8 BL46XU (アンジュレータ)
入射X線: 30keV

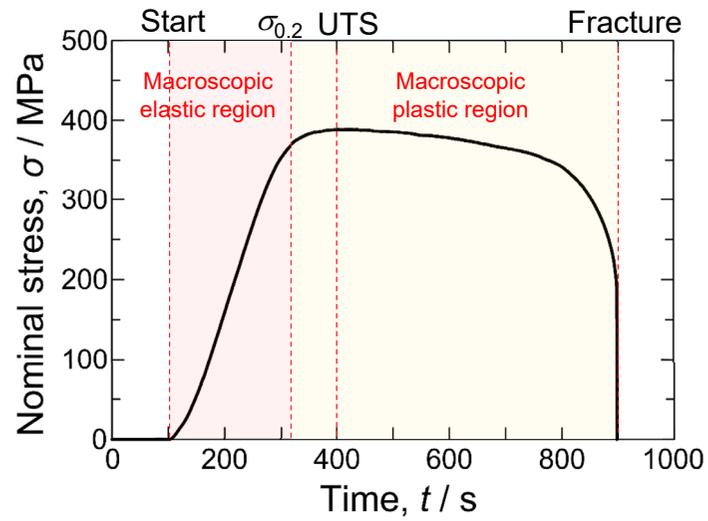
UFG-Cuの結晶粒径はサブミクロン: デバイシユラーリングを観察



<同時取得データ>

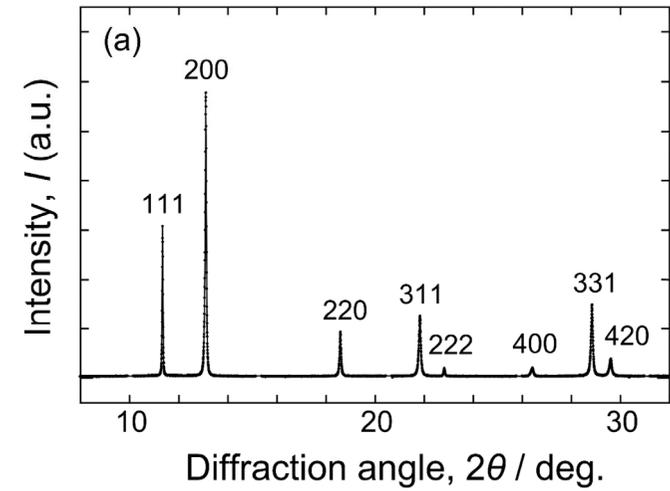
- 応力
- ひずみ
- XRDプロファイル
- それぞれの時間変化

Stress-Time curve



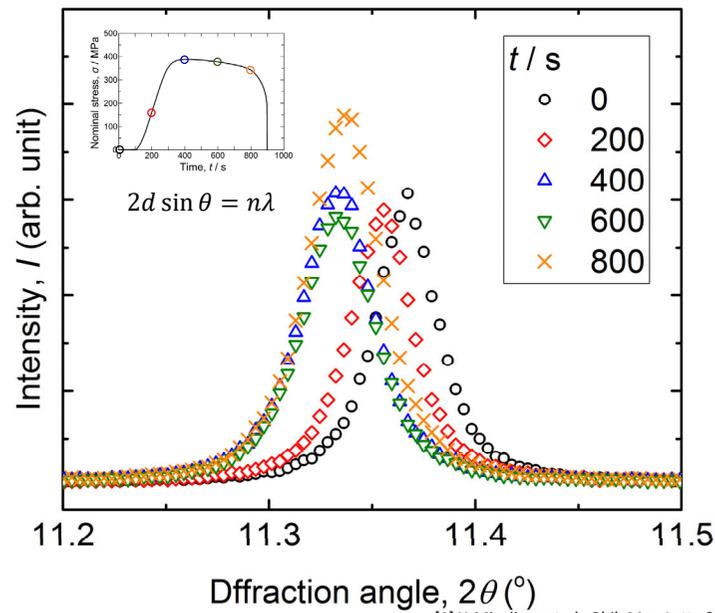
[1] Y. Miyajima et al., *Phil. Mag Lett.*, **96** (2016) 294.

XRDプロファイル



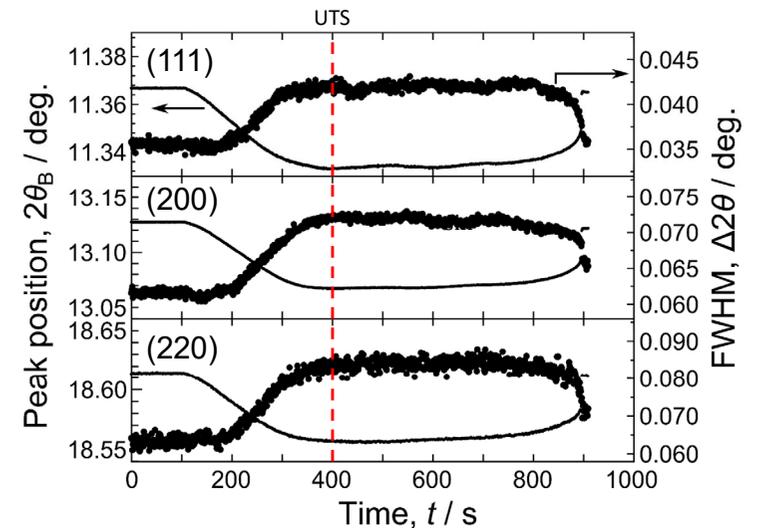
[1] Y. Miyajima et al., *Phil. Mag Lett.*, **96** (2016) 294.

ピーク形状の時間変化



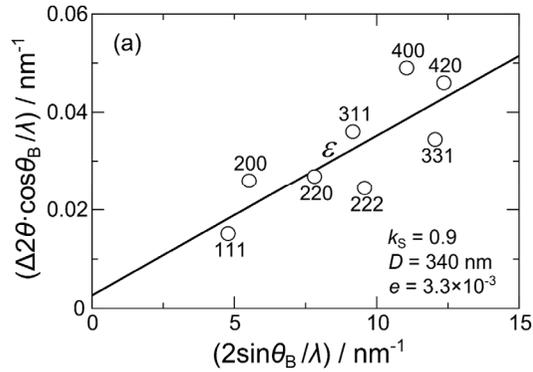
[1] Y. Miyajima et al., *Phil. Mag Lett.*, **96** (2016) 294.

ピーク位置と半値幅の時間変化



[1] Y. Miyajima et al., *Phil. Mag Lett.*, **96** (2016) 294.

Williamson-Hall法



$$(\Delta 2\theta) \cos \theta = X + Y \sin \theta$$

θ : ピーク位置
 $\Delta 2\theta$: 半値幅

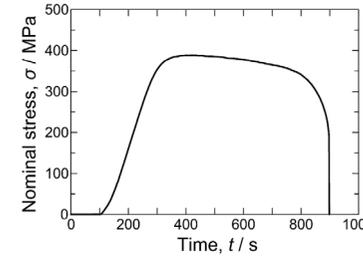
$$\rho = 16.1 \cdot \varepsilon^2 / b^2$$

b : バーガースベクトルの大きさ

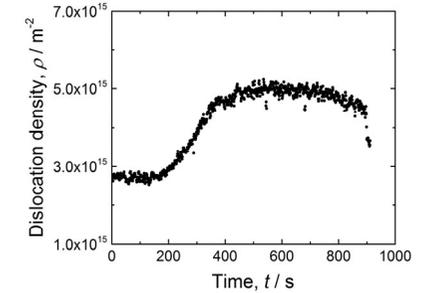
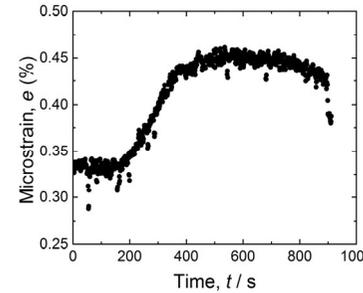
[5] G.K. Williamson and R.E. Smallman, *Phil. Mag.*, **1** (1956) 34.

[1] Y. Miyajima et al., *Phil. Mag Lett.*, **96** (2016) 294.

格子ひずみの時間変化

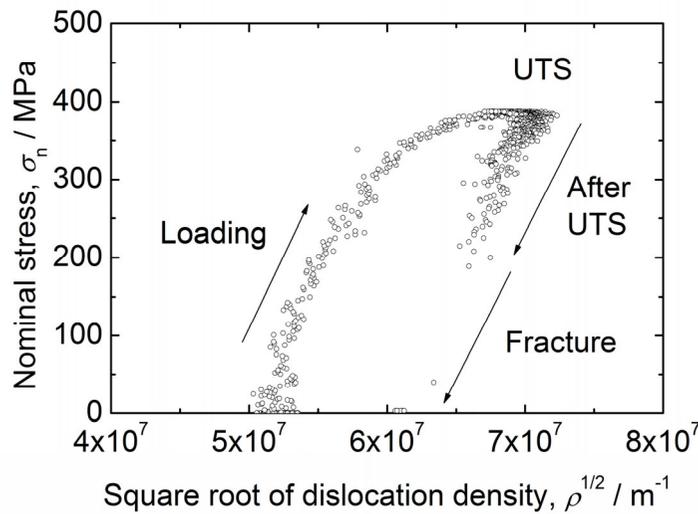


$$\rho = 16.1 \cdot \varepsilon^2 / b^2$$



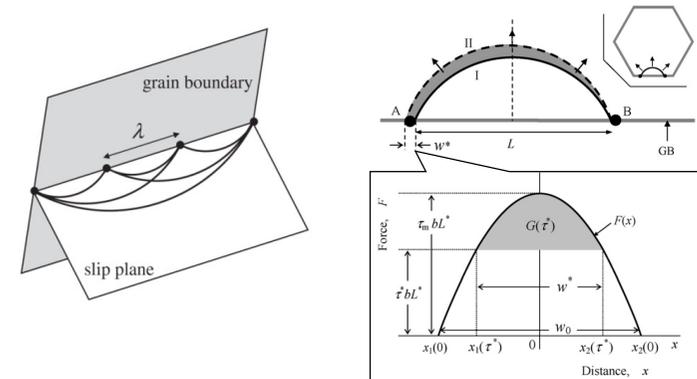
[1] Y. Miyajima et al., *Phil. Mag Lett.*, **96** (2016) 294.

Taylor (Bailey-Hirsch)



[1] Y. Miyajima et al., *Phil. Mag Lett.*, **96** (2016) 294.

Microscopic transition region



[6] M. Kato, T. Fujii, S. Onaka, *Mater. Trans.*, **49** (2008) 1278.

[7] M. Kato, *Mater. Sci. Eng. A*, **516** (2009) 276.

まとめ(1)

1. ECAPを用いて作製したUFG-Cuの引張試験中その場X線回折を, SPring-8のBL46XUにおいて行った.
2. ピーク位置は引張開始直後から増加し, UTSにおいて最大となり, 破断とともに減少した. 減少後のピーク位置は引張前の値よりも大きかった.
3. 0.2%耐力以前でFWHMは増加しはじめ, UTSにおいて最大となり, 破断にともなって減少した. 破断後のFWHMは引張前の値よりも大きくなった.
4. UFG-Cuは, 巨視的な弾性域にもかかわらず, FWHMが増加する遷移領域が有ることがわかった.
5. Williamson-Hall法を用いて格子ひずみを算出し, 更に転位密度を算出すると, 引張前に約 $3 \times 10^{15} \text{m}^{-2}$ であった転位密度が引張中に最大で約 $5 \times 10^{15} \text{m}^{-2}$ まで増加していた.
6. 遷移領域では転位の粒界からの張り出しが起こっている可能性がある.

古典的Warren-Aberbach法

古典的WA法では半値幅を用いて格子ひずみを導出する.

古典的Warren-Aberbach (WA) 法では, 回折ピークをフーリエ変換して形状を議論する[2].

近年は, UngarらのCMWPプログラムも使用できる[7]. また, Ungarらの修正法[8]等も用いられているが, 古典的WA法をベースとしている. また, 古典的WA法は弾性定数がわからない場合等にも適用することが可能である.

古典的WA法で行う, 回折ピークのフーリエ変換に関して, 注意点を述べる.

[2] Warren, *Progr. Met. Phys.*, **8** (1959) 147.

[7] <http://csendes.elte.hu/cmwp/>

[8] T. Ungar and G. Tichy, *phys. Stat. sol. (a)*, **171** (1999) 425

古典的Warren-Aberbach法

古典的Warren-Aberbach法では, 回折ピークをフーリエ変換して形状を議論する.

→原著論文では, フーリエ級数展開している(フーリエ級数を求めている) [2, 9].

→最近では, フーリエ変換している[8, 10].

フーリエ級数展開かフーリエ変換かどちらをやればいいのか?

[2] Warren, *Progr. Met. Phys.*, **8** (1959) 147.

[8] T. Ungar and G. Tichy, *phys. Stat. sol. (a)*, **171** (1999) 425

[9] 坂本 芳一, *材料*, **192** (1969) 34.

[10] R.U. Ichikawa *et al.*, Blucher Proceedings IV Workshop of Applied Crystallography to Materials Science and Engineering, **1** (2014) DOI:10.5151/phypro-ecfa-049

信号処理の場合

周期関数 ($-\pi \sim \pi$ or $-L \sim L$)

第n項までの多項式

フーリエ係数を求める

時間(波形)

周波数

フーリエ級数展開で表す

$L \rightarrow \infty$

(第n項は基本周波数のn倍)
→基本周波数をかけると
周波数となる

非周期関数 ($-\infty \sim \infty$)

フーリエ変換

時間(波形)

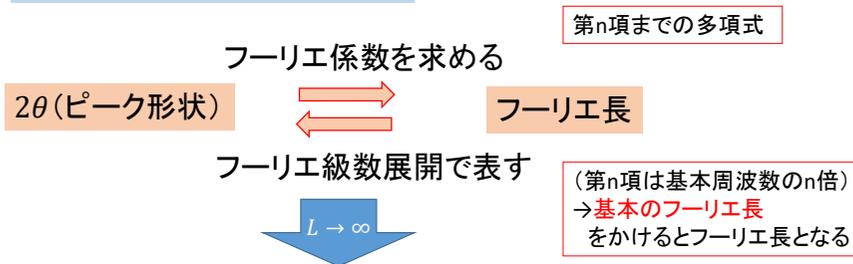
周波数

フーリエ逆変換

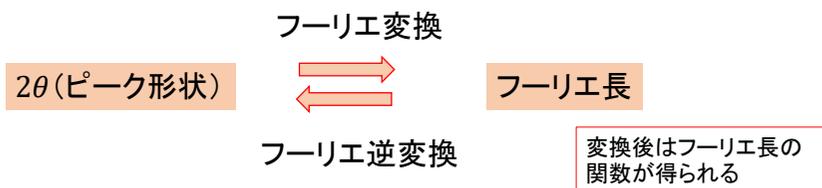
変換後は周波数の関数が得られる

プロファイル解析の場合

周期関数 ($-\pi \sim \pi$ or $-L \sim L$)



非周期関数 ($-\infty \sim \infty$)



古典的Warren-Aberbach法

フーリエ係数を求める場合

- ・基本のフーリエ長 $L = n' a'_3$ の求め方 [2, 8]
- 用いる区間が $\theta_1 \sim \theta_2$ でピーク中心が θ_0 の場合

$$\frac{2a'_3}{\lambda} (\sin \theta_2 - \sin \theta_0) = \frac{1}{2}$$

※ a'_3 はこの式より求められる変数
(以下の式のベクトルの大きさではない。)

$$\vec{R}_m = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 + \delta^2 (m_1 m_2 m_3)$$

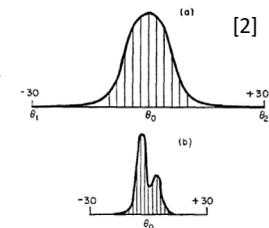


Fig. 8. Choice of Fourier interval and its subdivision for evaluation of the Fourier coefficients. (a) Cold-worked peak. (b) Annealed peak with interval half as large

※ [8] の論文では、以下の式が用いられている。

$$a'_3 = \frac{\lambda}{2(\sin \theta_2 - \sin \theta_1)}$$

(ただし、論文の中では a'_3 の代わりに a_3 が用いられている。)
当たり前だが、著者によって変数の表記が異なっている。

[2] Warren, *Progr. Met. Phys.*, **8** (1959) 147.

[8] T. Ungar and G. Tichy, *phys. Stat. sol. (a)*, **171** (1999) 425

フーリエ級数展開とフーリエ変換

当たり前の話ですが、

信号処理の場合

波形 → フーリエ係数 → n に基本周波数をかける → 周波数

プロファイル解析の場合

ピーク形状 → フーリエ係数 → n に a'_3 をかける → フーリエ長

信号処理の場合

波形 → フーリエ変換 → 周波数

プロファイル解析の場合

ピーク形状 → フーリエ変換 → フーリエ長

現在は、fast Fourier transformation (fft) を PC で簡単に使えるため、フーリエ変換が主流？

[2] Warren, *Progr. Met. Phys.*, **8** (1959) 147.

フーリエ変換(フーリエ係数導出)

回折ピークが対称で、偶関数とみなせる場合はフーリエ係数は A_n だけとなるので

$$A_n = A_n^S A_n^D = \frac{N_n}{N_3} \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle$$

となり、解析を進めていきます。

ここで、 $n=0$ の時に $A_n=1$ になるように、規格化する。

[2] Warren, *Progr. Met. Phys.*, **8** (1959) 147.

フーリエ変換(フーリエ係数導出)

フーリエ変換の式は色々ありますが・・・
(周波数を使うか角振動数を使うか、 2π をどこに配置するか等)

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-jx\omega} dx$$

を使うとします。

フーリエ変換の原点での値は、(S: 関数 $f(t)$ の面積)

$$F(0) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ix0} dx = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = S$$

→面積 S が1であるとすると、 $f(t)$ は規格化されている

→原点での値 $F(0)$ が1

面積が1と規格化するのは難しいので、

フーリエ変換後に原点が1となるように規格化(形状のみを議論)

フーリエ変換(一次元検出器)

一般的な粉末回折: 2θ が一定間隔の均一なデータが得られる
一次元検出器: 2θ が一定間隔でない不均一なデータが得られる

その場合のフーリエ変換に関して

$$F(w) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \cdot e^{-jxw} dx$$

実際の処理方法は、(台形近似[9])

$$F(w) = \sum_{i=0}^{N-2} \left(\Delta x \cdot \left[\begin{array}{l} y[i] \cdot \{\cos(w \cdot x[i]) - j \cdot \sin(w \cdot x[i])\} \\ + y[i+1] \cdot \{\cos(w \cdot x[i+1]) - j \cdot \sin(w \cdot x[i+1])\} \end{array} \right] \cdot 0.5 \right)$$

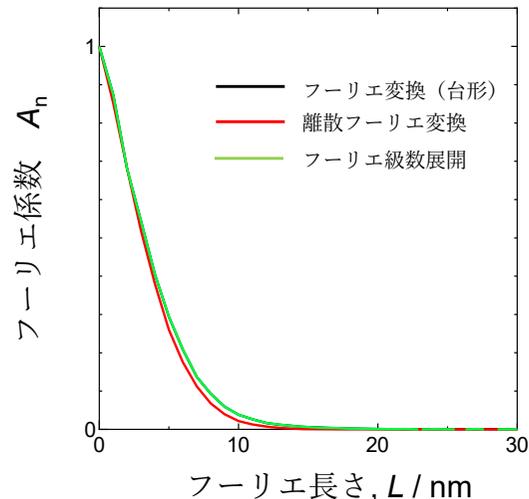
ここで、 N は測定点数、 Δx は測定のステップサイズ。

i は $0 \sim N-2$ (プログラムの関係で)

[9] 白河 利昭, 大妻女子大学紀要-社会情報系- 社会情報学研究 21 (2012) 181.

フーリエ級数展開とフーリエ変換

あるXRDピークの解析(フーリエ変換)



まとめ(2)

1. 古典的WA法は、手順の中にフーリエ係数を求める部分がある。
2. フーリエ級数展開とフーリエ変換の違いを理解する必要がある。
3. 一次元検出器を使う場合は、台形近似を用いる必要がある。

謝辞: プログラム解析で協力してくれた, M1学生竹田君