

2021年3月4日 15時00分~15時30分

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」

X線回折プロファイル解析法による 金属材料の変形組織分析 －ハイエントロピー合金を例に－

京都大学 大学院 工学研究科 材料工学専攻

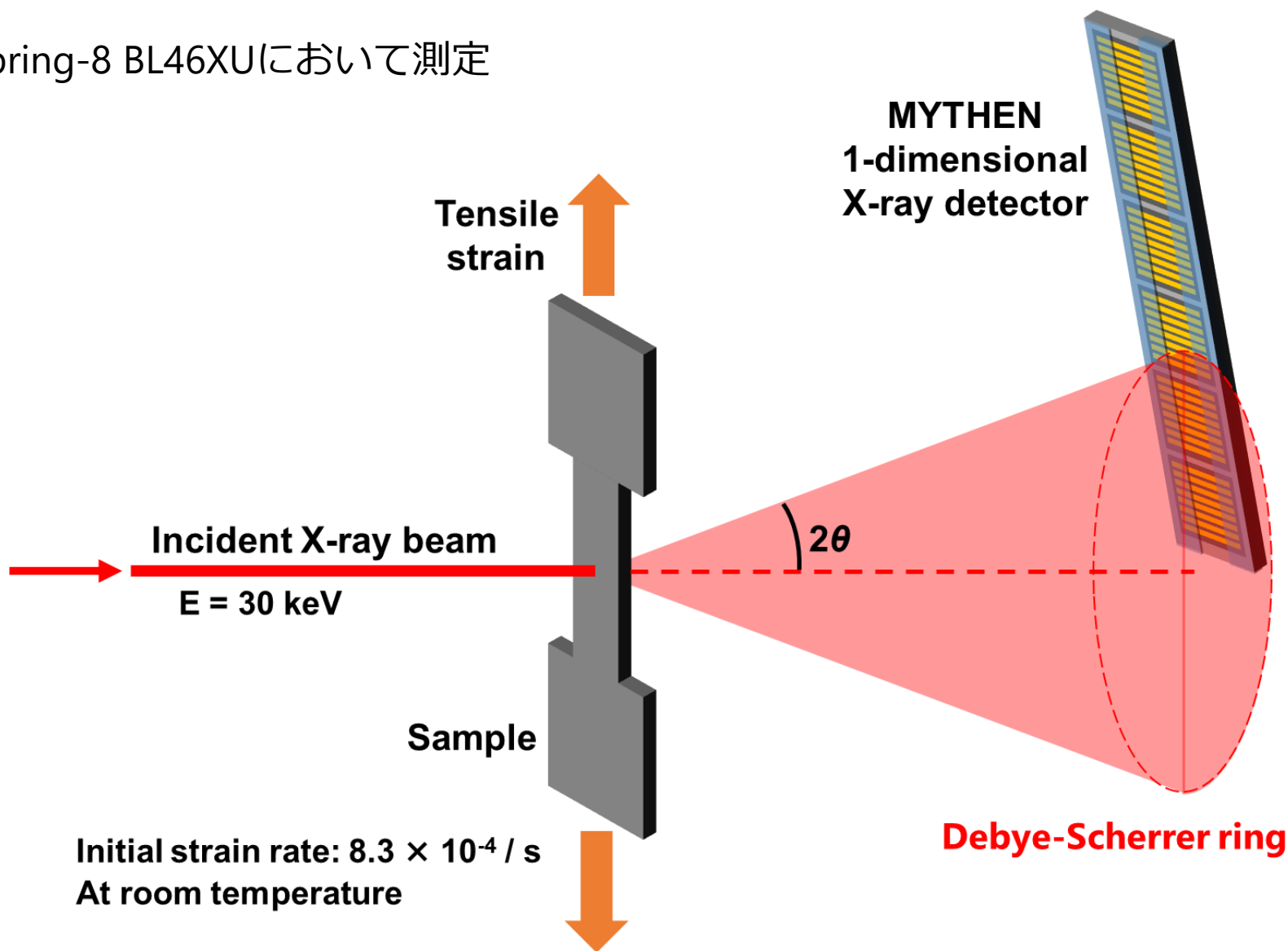
吉田 周平

※実際のハイエントロピー合金に関する実験データは未発表のため当日のみ公開

引張変形中のその場X線回折測定

実験のセットアップ

Spring-8 BL46XUにおいて測定



Convolutional Multiple Whole Profile (CMWP) fitting 法

Ribárik, Gubicza, Ungárらによって考案されたX線回折プロファイル解析モデル
(G. Ribárik, Ph. D. thesis, Eötvös University, Budapest (2008))

仮定

有限温度で実験的に観測された結晶の粉末回折ピークの形状は以下の要素から成る。

$$I_{obs.}(\kappa) = \boxed{I_{inst.}(\kappa)} * \boxed{I_{chem.}(\kappa)} * \boxed{I_{size}(\kappa)} * \boxed{I_{disl.}(\kappa)} * \boxed{I_{pf}(\kappa)} + \boxed{B.G.}$$

実験装置 結晶子形状分布 面欠陥分布
化学組成分布 転位分布 バックグラウンド

※温度の影響や他の格子欠陥（空孔等）の寄与は無視

全ての要素は畳み込み積分 (Convolution)によって合成されている。

$$f(\kappa) * g(\kappa) = \int_{-\infty}^{\infty} f(s) g(\kappa - s) ds$$

$$f(\kappa) * g(\kappa) \xrightarrow{\text{Fourier transformation}} \mathcal{F}[f(\kappa) * g(\kappa)] = \mathcal{F}[f(\kappa)] \cdot \mathcal{F}[g(\kappa)]$$

畳み込み積分のフーリエ変換は各要素のフーリエ変換の掛け算となる。

⇨ 各要素を容易に分解 (Deconvolution) することが可能となる。

Convolutional Multiple Whole Profile (CMWP) fitting 法

ソースコードの入手方法

以下のリンク先でLinux環境用コードをダウンロード (無料のユーザー登録が必要)

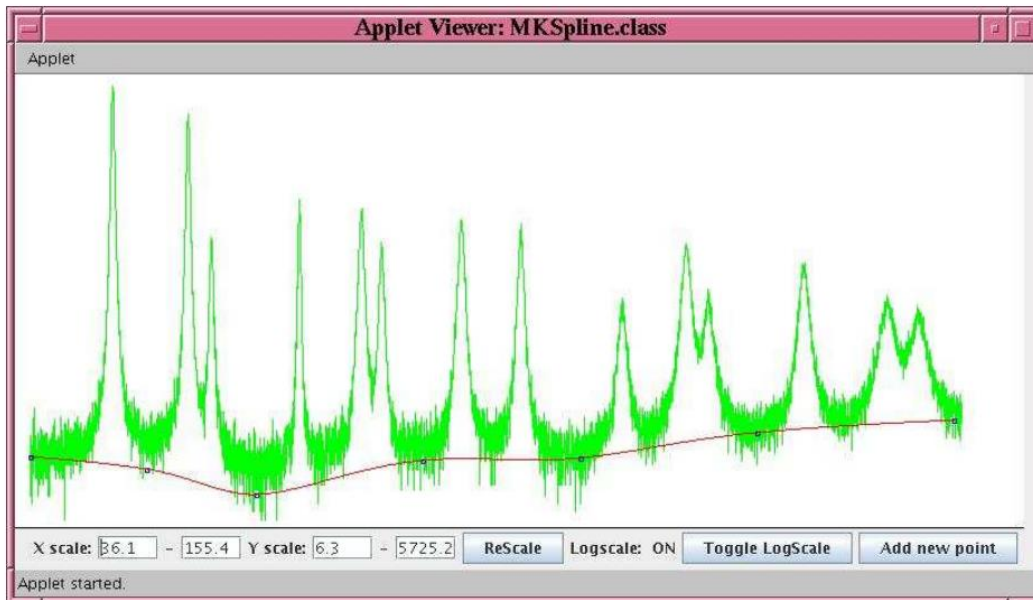
<http://csendes.elte.hu/cmwp/>

※WEBアプリ形式のものもある(個人的にはあまりお勧めしない).

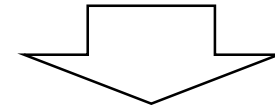
指定のフォーマットに直した実験データを読み込ませることで解析が可能

バックグラウンドの処理方法

$$I_{obs.}(\kappa) = I_{inst.}(\kappa) * I_{chem.}(\kappa) * I_{size}(\kappa) * I_{disl.}(\kappa) * I_{pf}(\kappa) + B.G.$$



スプライン曲線を用いて
手動でB.G.の形状を指定.



その分を直接差し引くことで
B.G.の影響を除去

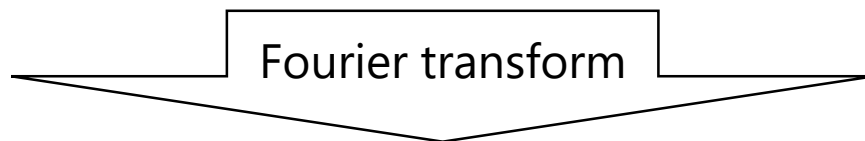
Convolutional Multiple Whole Profile (CMWP) fitting 法

$$I_{obs.}(\kappa) = I_{inst.}(\kappa) * I_{chem.}(\kappa) * I_{size}(\kappa) * I_{disl.}(\kappa) * I_{pf}(\kappa)$$

実験装置由来のピーク形状変化をdeconvolutionする方法

Step 1: 回折ピーク形状のフーリエ変換を求める.

$$I_{obs.}(\kappa) = I_{inst.}(\kappa) * I_{chem.}(\kappa) * I_{size}(\kappa) * I_{disl.}(\kappa) * I_{pf}(\kappa)$$



$$A_{obs.}(L) = A_{inst.}(L) \cdot A_{chem.}(L) \cdot A_{size}(L) \cdot A_{disl.}(L) \cdot A_{pf}(L)$$

Step 2: 標準試料(格子欠陥が十分取り除かれた試料)の回折プロファイルを実験的に測定し, それを $I_{inst.}(\kappa)$ とする.

Step 3: $I_{inst.}(\kappa)$ のフーリエ変換 $A_{inst.}(L)$ を計算する.

Step 4: $A_{obs.}(L)$ を $A_{inst.}(L)$ で割る. (Deconvolution完了)

$$\frac{A_{obs.}(L)}{A_{inst.}(L)} = A_{chem.}(L) \cdot A_{size}(L) \cdot A_{disl.}(L) \cdot A_{pf}(L)$$

Convolutional Multiple Whole Profile (CMWP) fitting 法

$$I_{obs.}(\kappa) = I_{inst.}(\kappa) * I_{chem.}(\kappa) * I_{size}(\kappa) * I_{disl.}(\kappa) * I_{pf}(\kappa)$$

化学組成分布が回折ピーク形状に与える影響

合金では異なる原子サイズの元素が固溶しているため、それぞれの原子が変位し結晶格子にひずみが生じる。特に高濃度固溶体合金ではピーク形状に対する $I_{chem.}(\kappa)$ の寄与が大きくなる。(高温で純物質のXRD測定を行った場合に類似している)

(A. Heczal et al., *J. Alloys Comp.* **711**, 143 (2017).)

Deconvolution方法

Step 1: 回折ピーク形状のフーリエ変換を求める。

Step 2: 十分焼鈍した合金試料の回折プロファイルを有限温度で測定し、それを $I_{inst.}(\kappa) * I_{chem.}(\kappa)$ とする。

Step 3: $I_{inst.}(\kappa) * I_{chem.}(\kappa)$ のフーリエ変換 $A_{inst.}(L) \cdot A_{chem.}(L)$ を計算する。

Step 4: $A_{obs.}(L)$ を $A_{inst.}(L) \cdot A_{chem.}(L)$ で割る。(Deconvolution完了)

$$\frac{A_{obs.}(L)}{A_{inst.}(L) \cdot A_{chem.}(L)} = A_{size}(L) \cdot A_{disl.}(L) \cdot A_{pf}(L)$$

※凝固偏析やスピノーダル分解といった不均一な組成分布が生じる場合は、もっと複雑な処理を考える必要があるが、今回の講演では取り扱わない。

Convolutional Multiple Whole Profile (CMWP) fitting 法

$$I_{obs.}(\kappa) = I_{inst.}(\kappa) * I_{chem.}(\kappa) * I_{size}(\kappa) * I_{disl.}(\kappa) * I_{pf}(\kappa)$$

結晶子の形状分布が回折ピーク形状に与える影響

仮定

結晶子は全て球状で、そのサイズは平均 m 、分散 σ^2 の対数正規分布に従う。

そのとき $I_{size}(\kappa)$ のフーリエ変換 $A_{size}(L)$ は以下の式で表現される。

$$A_{size}(L) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{\ln \left(\frac{|L|}{m} \right)}{\sqrt{2}\sigma} - 1.5\sqrt{2}\sigma \right] - \frac{3}{4m \exp(8.125\sigma^2)} |L| \operatorname{erfc} \left[\frac{\ln \left(\frac{|L|}{m} \right)}{\sqrt{2}\sigma} - \sqrt{2}\sigma \right] \\ + \frac{3}{4m^3 \exp(10.125\sigma^2)} |L|^3 \operatorname{erfc} \left[\frac{\ln \left(\frac{|L|}{m} \right)}{\sqrt{2}\sigma} \right]$$

ただし、 $\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-t^2) dt$ である。

もう1つのフィッティングパラメーター ε (楕円球度) を上の式に追加することで球状ではなく楕円球形の結晶子を仮定した計算をすることも可能。

T. Ungár et al., *J. Appl. Cryst.* **34**, 298 (2001).

Convolutional Multiple Whole Profile (CMWP) fitting 法

$$I_{obs.}(\kappa) = I_{inst.}(\kappa) * I_{chem.}(\kappa) * I_{size}(\kappa) * I_{disl.}(\kappa) * I_{pf}(\kappa)$$

転位の分布が回折ピーク形状に与える影響

仮定

全てのすべり系が活動しており、転位の空間分布はランダムであるとする。
そのとき $I_{disl.}(\kappa)$ のフーリエ変換 $A_{disl.}(L)$ は以下の式で表現される。

$$A_{disl.}(L) = \exp\left[-\frac{\pi}{2}\rho b^2 L^2 f(\eta) g^2 \bar{C}_{hkl}\right]$$

ただし、 $\eta = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{1}{4}\right) \frac{L}{R_e^*}$ である。

ρ : 転位密度

b : 転位のBurgersベクトルの長さ

g : 回折ベクトルの長さ

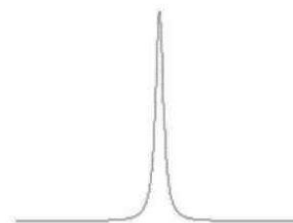
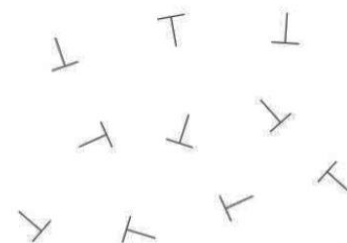
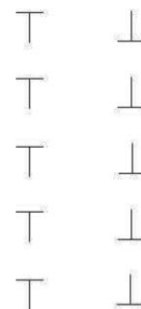
$f(\eta)$: Wilkens関数

\bar{C}_{hkl} : Average dislocation contrast factor

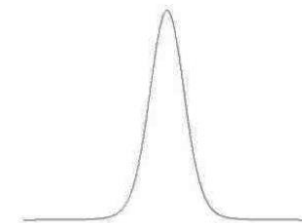
R_e^* : Effective outer cut radius

転位配列パラメータ

$$M^* = R_e^* \rho^{1/2}$$



M^* 小



M^* 大

Convolutional Multiple Whole Profile (CMWP) fitting 法

$$I_{obs.}(\kappa) = I_{inst.}(\kappa) * I_{chem.}(\kappa) * I_{size}(\kappa) * I_{disl.}(\kappa) * I_{pf}(\kappa)$$

Dislocation contrast factor (C_{hkl})

転位が作るひずみ場の分布は、転位のBurgersベクトルや転位の種類、結晶の弾性特性に依存する。Wilkinsはそのような効果を考慮するためにDislocation contrast factorというパラメータを以下のように定義し、前ページのモデルに導入した。

$$C_{hkl} = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} K^2(\varphi) d\varphi$$

ただし、 $K(\varphi) = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 (\cos \gamma_i \cos \gamma_j) \frac{2\pi r}{b} \frac{\partial u_i}{\partial x_j}$ である。 $\cos \gamma_i$: 回折ベクトルの方向余弦
 $\frac{\partial u_i}{\partial x_j}$: 転位のひずみテンソル

Ungárらは、以上の取り扱いを簡便にするために実際の解析に C_{hkl} の平均値を用いた。

$$\bar{C}_{hkl} = \bar{C}_{h00} (1 - qH^2) \quad \left(H^2 = \frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + h^2 l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \right)$$

ここで q は転位の種類の存在比で決まるパラメータである。

任意の弾性異方性を有するFCC/BCC結晶における \bar{C}_{h00} の値は以下の文献で計算値が提供されている。

T. Ungár et al., *J. Appl. Cryst.* **32**, 992 (1999).

Convolutional Multiple Whole Profile (CMWP) fitting 法

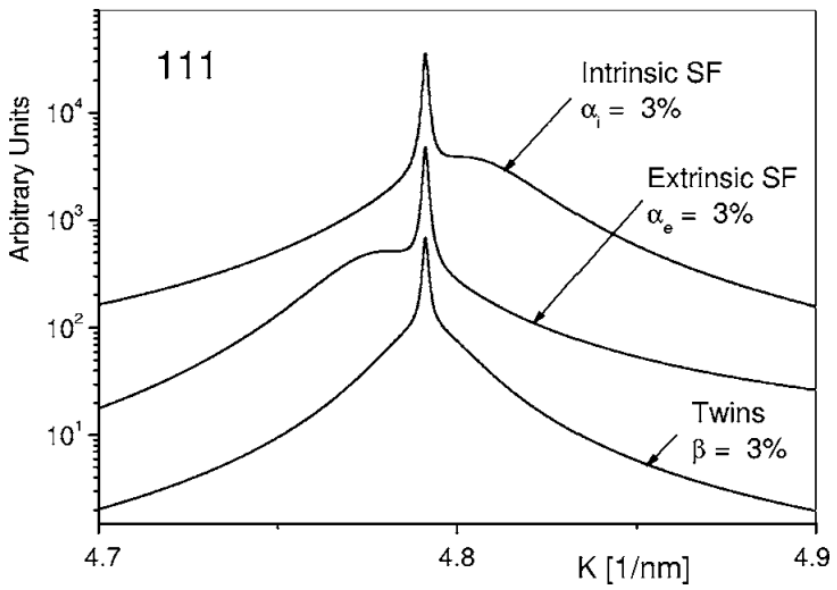
$$I_{obs.}(\kappa) = I_{inst.}(\kappa) * I_{chem.}(\kappa) * I_{size}(\kappa) * I_{disl.}(\kappa) * I_{pf}(\kappa)$$

面欠陥の分布が回折ピーク形状に与える影響 (FCC金属の場合)

仮定

FCC構造 {1 1 1} 面上の面欠陥からの回折ピークは以下のローレンツ関数で表される。

$$I_{pf}(\kappa) = \frac{1}{2\pi} \frac{FWHM_{hkl}}{\left(\frac{FWHM_{hkl}}{2}\right)^2 + (\kappa + \Delta_{hkl})^2} \quad A_{pf}(L) = \exp\left[2\pi\left(\frac{FWHM_{hkl}}{2}|L| + L\Delta_{hkl}\right)\right]$$



Intrinsic / Extrinsic 積層欠陥の場合

$$\Delta_{hkl} = \pm \frac{1}{3a} \frac{|h+k+l|}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \left\{ \arctan[\sqrt{3}(1-2\alpha)] - \frac{\pi}{3} \right\}$$

$$FWHM_{hkl} = \frac{1}{3a} \frac{|h+k+l|}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \ln \frac{1}{1-3\alpha+3\alpha^2}$$

α : Planar fault probability

双晶の場合

$$\Delta_{hkl} \sim 0$$

$$FWHM_{hkl} = \frac{1}{3a} \frac{|h+k+l|}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \frac{2\beta_t}{\sqrt{1-\beta_t}}$$

β_t : Twin fault probability

L. Balogh et al., J. Appl. Phys. **100**, 2, 023512 (2006).

Convolutional Multiple Whole Profile (CMWP) fitting 法

CMWP法の計算アルゴリズム

Iteration

生データ

$$I_{obs.}(\kappa) = I_{inst.}(\kappa) * I_{chem.}(\kappa) * I_{size}(\kappa) * I_{disl.}(\kappa) * I_{pf}(\kappa) + B.G.$$

バックグラウンド処理

$$I_{obs.}(\kappa) = I_{inst.}(\kappa) * I_{chem.}(\kappa) * I_{size}(\kappa) * I_{disl.}(\kappa) * I_{pf}(\kappa)$$

フーリエ変換

$$A_{obs.}(L) = A_{inst.}(L) \cdot A_{chem.}(L) \cdot A_{size}(L) \cdot A_{disl.}(L) \cdot A_{pf}(L)$$

実験装置 & 化学組成分布の寄与のDeconvolution

$$\frac{A_{obs.}(L)}{A_{inst.}(L) \cdot A_{chem.}(L)} = A_{size}(L) \cdot A_{disl.}(L) \cdot A_{pf}(L)$$

複数のピークを同時に
フィッティングする
ことで高い計算の精度と
収束性が得られる

以下の推定したフィッティングパラメータをモデルに代入

$A_{size}(L)$: 結晶子サイズの平均値 m , 分散 σ^2 , (楕円球度 ε)

$A_{disl.}(L)$: 転位密度 ρ , 転位配列 M , 転位性格 q

$A_{pf}(L)$: Planar / Twin fault probability α / β_t

CMWP法などのX線回折プロファイル解析を用いた変形組織解析の注意点

X線回折プロファイル解析は、変形組織を定量的に解析する上で強力なツールとなるが、次のような注意点がある。

(1) 変形組織を全く観察せずに適切な解析モデルの選択を行うことは不可能

顕微鏡による変形組織観察を行い、材料中にどのような格子欠陥がどのように分布しているかを確認してから、解析に用いるモデルを選択する必要がある。場合によっては、新しい解析モデルを自分で作らなければならない。

(2) フィッティング計算は良くも悪くも何かしらの解を与える

フィッティング計算から得た解と、顕微鏡による組織観察の結果が傾向として一致しているかどうか比較・吟味する必要がある。一致していない場合は、フィッティング計算自体や解析モデルの選択に失敗している可能性がある。

**変形組織の顕微鏡観察と回折プロファイル解析を併用することで、
結晶材料の変形組織を定量的に読み解くことが可能となる**

J. Gubicza, X-ray Line Profile Analysis in Materials Science, IGI Global (2014).



X-Ray Line Profile Analysis in Materials Science

Jenő Gubicza



回折プロファイル解析を行う上で基礎となる理論をだいたいカバーした教科書

Warrenによるレビュー論文
B. E. Warren, *Prog. Metal Phys.* **8**, 147 (1959).

3
X-RAY STUDIES OF DEFORMED METALS*
B. E. Warren
I. INTRODUCTION
A REVIEW of the early x-ray diffraction studies of cold worked metals has been given by GREENOUGH⁽¹⁾ in an earlier volume in this series. An excellent treatment of some of the newer developments in theory and a presentation of experimental results is given in the recent book by GUINIER.⁽²⁾ The last five years have seen a rapid development in this subject, and since most of this material is to be found only in journal articles scattered through the literature, there is need for bringing the present state of affairs together in one unified presentation. As is usually the case, it turns out that much of the original work can be considerably simplified and generalized.
The earlier x-ray studies of cold work were usually content to use simple quantities such as peak breadths. It now appears that the really important and interesting features of the diffraction patterns are second-order features, such as the precise peak shape, small peak displacements and slight asymmetries, which were completely missed by working only with peak breadths.
We will consider first the simplest picture, one in which cold work has produced small coherent domains within which there may be strains. We will then consider the present-day experimental techniques and the Fourier series methods for evaluating the data. The most recent interest is in the production of faulting by cold work, and we next consider the effects of faulting in the FCC, HCP and BCC metals. Finally, we will consider some of the recent experimental results. No attempt is made to present a complete review of the work which has appeared in this field in the last few years, but rather to give a unified presentation of those phases with which the author has been most closely associated.
II. EFFECT OF SMALL COHERENT DOMAINS AND STRAINS
We consider first the powder pattern of a material in which cold work may have produced small domains diffracting incoherently with respect to one another, and strains within the domains. Using the formulation introduced by STOKES and WILSON,⁽³⁾ we consider a 00l powder pattern reflection from a material having orthorhombic axes. For each reflection *hkl* from a cubic crystal, it is possible to adopt orthorhombic axes
* Review of a research programme sponsored by the U.S. Atomic Energy Commission.
147

CMWP法に関しては、以下のHPの DocumentationやUngárらグループの 各種論文が参考になる。

<http://csendes.elte.hu/cmwp/>