

# エネルギー分散型X線回折法を用いた集合組織 高速マッピング装置の開発

今福 宗行\*

Development of Fast Texture Mapping System with Energy Dispersive X-ray Diffraction Method

Muneyuki IMAFUKU

**Synopsis :** Texture mapping apparatus with energy dispersive X-ray diffraction method has been newly developed. A collimated white X-ray beam in the diameter of 0.1 to 2.0 mm $\phi$  was irradiated to a sample in a fixed incidence and the energy spectrum of diffracted X-ray was measured by solid state detector. In this apparatus, fast data transfer system from multi-channel analyzer to computer was adopted to reduce the total measuring time. Sample was mounted on X-Y stage and moved successively to obtain the intensity mapping of diffraction peaks. Some examples are demonstrated in order to show the performance of this apparatus. It is suitable for the analysis of local inhomogeneities of texture, such as colonies of grains in polycrystalline materials.

**Key words :** X-ray diffraction; EDXD; texture; mapping; colony.

## 1. 緒言

多結晶材料はその製造工程で不均一集合組織を有し、その制御が製造プロセス上の重要な課題となる場合が多い。従来のX線極点図法はいわゆる“Global Texture”の測定が行われる。すなわち、この測定手法では $10^2$  mm $^2$ オーダー領域の平均としての結晶粒方位分布の情報が得られる。したがって、この領域内での組織の不均一性を把握することはできない。一方、電子線を用いたEBSP (Electron Back Scatter Pattern) 法は、個々の結晶粒の方位解析には非常に有効な手段である<sup>1)</sup>。最近、EBSP方位解析結果をマッピングする装置が開発され、多結晶材料の組織解析に用いられるようになってきた<sup>2)</sup>。ところがその測定領域全体は広くてもmm $^2$ オーダーに限定され、また物質にもよるが背面反射電子の発生領域は深さ方向にサブ $\mu$ m程度以下であり<sup>3,4)</sup>試料の最表面の結晶粒のみしか測定できないので、集合組織の全体像の把握は困難である。そこで筆者は、これらの手法の欠点を補うために、サブmm $^2$ ~mm $^2$ の集合組織(すなわち、“Local Texture”)を単位とし、 $10^2$  mm $^2$ ~ $10^3$  mm $^2$ オーダー領域でのLocal Textureの分布を簡便に測定するX線回折装置を新たに開発したので、そのパフォーマンスを報告する。本装置の開発コンセプトをFig. 1に示した。本装置は結晶粒方位分布に関して従来の極点図法とEBSP法を補完する情報を与え、多結晶材料の組織解析に有効な手段となることが期待される。なお、同様の開発思想に基づく装置は、他の研究Grでも報告されている<sup>5,6)</sup>。

## 2. 実験装置

### 2.1 測定原理

X線回折法は、角度分散方式(ADX: Angular Dispersive X-ray Diffraction)とエネルギー分散方式(EDXD: Energy Dispersive X-ray Diffraction)に大別できる。前者は、入射X線として特性X線を利用し、角度走査により回折X線を測定する方式であり、後者は入射X線として白色X線を利用し、

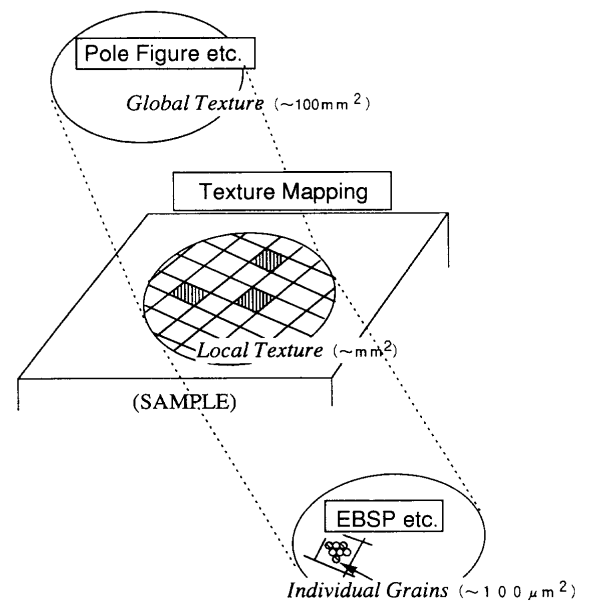


Fig. 1. Concept of texture mapping.

平成10年7月31日受付 平成10年10月13日受理 (Received on July 31, 1998; Accepted on Oct. 13, 1998)

\* 科学技術振興事業団 (Japan Science & Technology Corporation, Exploratory Research for Advanced Technology, 2-1-1 Yagiyaminami Taihaku-ku Sendai 982-0807)

エネルギー分光により回折X線を測定する方式である。結晶の格子面間隔 $d$ に相当する回折X線は、前者では特定の回折角 $2\theta$ の位置に観測され、後者では特定の弾性散乱エネルギー $E$ の位置に観測される。これを式で表わすと以下のようなになる。

まず、X線の波長 $\lambda$ とそのエネルギー $E$ との間には、次の関係がある。

$$E = hc/\lambda \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $h$ はPlanck定数、 $c$ は光速である。さらに、Braggの関係より

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = \lambda \dots\dots\dots (2)$$

である。(1)式と(2)式より、

$$E \cdot d \cdot \sin \theta = hc/2 \dots\dots\dots (3)$$

となる。すなわち、ADX法では $E$ が一定であるから、 $\theta$ に対する $d$ の解が得られ、EDXD法では $\theta$ が一定であるから、 $E$ に対する $d$ の解が得られるわけである。実用的には、 $E$ をkeV、 $d$ を $10^{-10}$ mの単位で表わして、

$$E \cdot d \cdot \sin \theta = 6.199 \dots\dots\dots (4)$$

がよく用いられる。

本装置ではEDXD法を採用した。EDXD法では試料に対する入射X線と検出器の角度を一定とし、固定した光学系で測定が可能であり、同時に多数の回折線の測定が可能である。しかも相同程度なら短時間の測定で十分である<sup>7)</sup>。また、 $\theta$ を変えることにより、同一 $(hkl)$ 反射の侵入深さを変え、結晶粒方位分布の深さ方向分析も可能である。EDXD法はその他にもADX法と比較していくつかの特徴を有するが、本論文ではその詳細説明は割愛する。EDXD法全般の特徴については文献8)を、集合組織研究分野への応用に関しては文献9),10)を参照されたい。

また、Local Textureの測定のためには、X線の照射領域を限定する必要がある。そこで、コリメータを利用した平行ビームを用いる。前に述べたようにEDXD法は固定光学系での測定が可能なので試料へのX線照射面積を常に一定にできる。すなわち、入射角、検出角を固定し、平行ビームX線を試料に照射する。そして、Local Textureのマッピング測定のために、試料をX-Yステージ上で走査し、point-by-point測定を行う。

多結晶体の集合組織分布を定量的に解析するために、本装置では逆極点図で一般に用いられている軸密度による表現を採用した。これは、材料の特定方向、例えば圧延面法線に平行な方向での特定の $\{hkl\}$ 結晶面の極密度を求め、無方向性試料の $\{hkl\}$ 極密度との比をとったものである。すなわち、優先方位の程度を、無方向性試料を基準として評価する指標である<sup>9),10)</sup>。

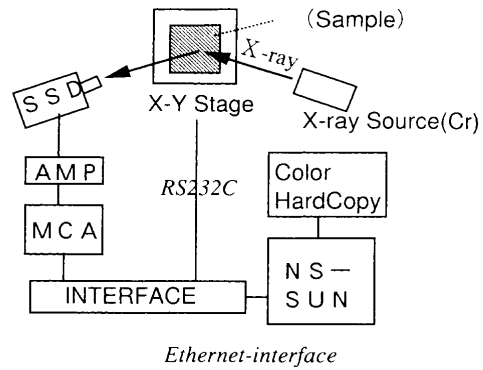


Fig. 2. Schematic diagram of fast texture mapping system.

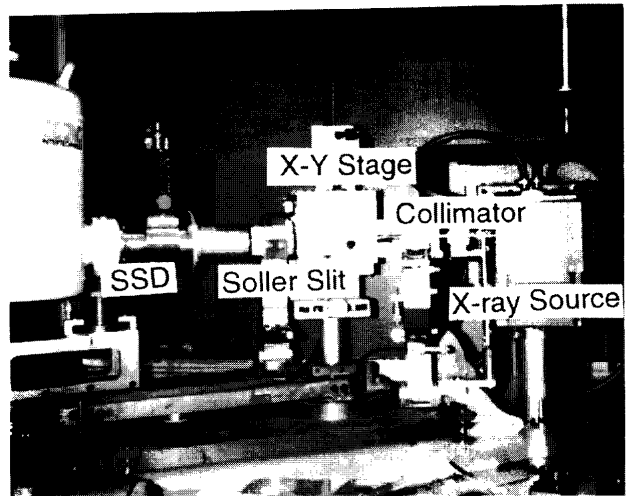


Fig. 3. View of main parts of fast texture mapping system.

## 2.2 測定装置

2.1節で述べた測定原理に基づき、装置を作製した。Fig. 2に装置全体の構成図を、Fig. 3に本装置のデータ処理系を除いた部分の写真を示した。

X線発生源としては、回転対陰極型X線発生装置(12kW、リガクRU-200)を用いた。EDXD法で利用する白色X線の強度は対陰極物質の原子番号、管電圧の2乗と管電流の積に比例する。したがって、この測定法では原子番号の大きな物質を対陰極とする回転対陰極型X線発生装置が適している。この観点からはMoやWを用いた対陰極が白色X線源として有力であると考えられる。しかしながら、これらの物質の特性X線が回折X線を得ようとするエネルギー領域(本装置の場合、8~40keV)に含まれるために、好ましくない。特性X線が大きな回折X線プロファイルに大きなバックグラウンド成分を発生させプロファイルに異常をきたすと共に測定のデッドタイムの増加をもたらす。そこで、測定エネルギー領域に特性X線を持たないCrを回転対陰極として採用した。

白色X線は、コリメータを通して試料に照射される。コリメータ径は0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0 mmφと複数用意し、目的に応じて選択できるようにした。散乱ベクトルの方向は試

料面に垂直方向とした。ただし、試料を傾けることにより、散乱ベクトルの方向を傾けた測定も可能である。X-Y試料ステージはステップモーター2個を備え、試料面内で直交2方向に75mm×75mmの範囲で可動である。これはRS232Cを通して、ワークステーション(NS-SUN)により制御される。

回折X線はゲルマニウム半導体検出器(Intertechnique EGSP300)により検出される。この信号がネットワークMCA (Laboratory Equipment LN-6400)よりEthernetインターフェイスを介してワークステーション(NS-SUN)にほぼリアルタイムで送られ、保存される。筆者は以前 GPIB インターフェイスを有した通常のMCA (Canberra 8400)を用いていたが、このタイプの計測器は毎回の測定終了後にコンピュータ側へデータを転送する仕組みであった。測定チャンネル数にもよるが、このデータ転送・保存に要する時間がデータ収集時間と同程度(例えば20秒程度)となり、X線回折プロファイルの測定を多数回繰り返す場合には効率的ではなかった。現在のシステムでは、データ転送・保存時間がほぼ無視できるため測定に要する時間が半減され、より短時間での測定が可能となった。

測定データは各ピークごとに軸密度としてカラーマッピング表示され、組織分布を実空間上で視覚化する機能を設けた。本装置では同時に指定した複数のピークの軸密度分布の測定および表示が可能である。また、無方向性試料が用意できない場合には、各ピークの積分強度のマッピング表示を行い、定性的な解析も可能である。

次に、具体的な測定データ、表示例を次章で示す。

### 3. 測定例

まず純鉄無方向性材料を用いた測定例をもとに、本装置の性能について説明する。この試料は、粒度のそろった純鉄粉末をプレス成型し、873Kにて1時間歪み取り焼鈍後、再プレスし乾燥水素中1123Kにて1時間再加熱することにより作製したものであり、極点図等で鉄鋼材料の極密度や軸密度を測定する際の標準試料として利用されている。

Fig. 4に純鉄( $\alpha$ -Fe) 無方向性試料のX線回折プロファイルの例を示す。測定条件は、X線源強度: 50kV-160mA, コリメータ径: 1.0mm $\phi$ ,  $\theta$ : 15°, 測定時間: 20秒である。図中には各回折ピークに対応する体心立方格子のミラー指数も合わせて示した。この図より、13本の回折線が短時間で明瞭に観測できることがわかる。各ピークの積分強度は、ピーク前後のチャンネルでの強度平均をバックグラウンドとしてピーク強度から差し引きくことにより求めた。Fig. 5に、測定時間を10秒から60秒まで変化させ10回ずつ測定した場合の(110)反射の積分強度のばらつきを示した。測定時間20秒以上で再現性のよいデータが収集できることがわかる。同様に、コリメータ径0.3mm $\phi$ の場合は、

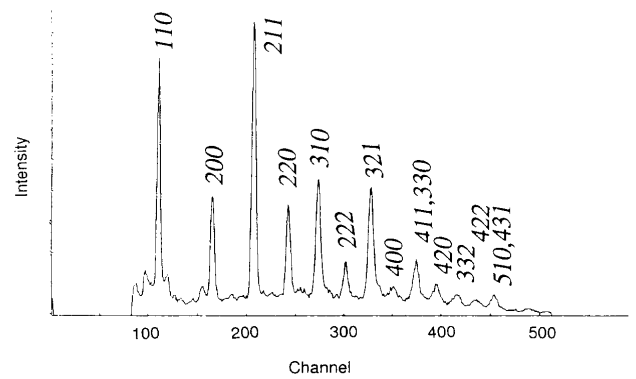


Fig. 4. Diffracted energy spectrum of  $\alpha$ -iron random sample. The abscissa indicates the channel of multi-channel analyzer and the ordinate indicates the diffracted X-ray intensity.

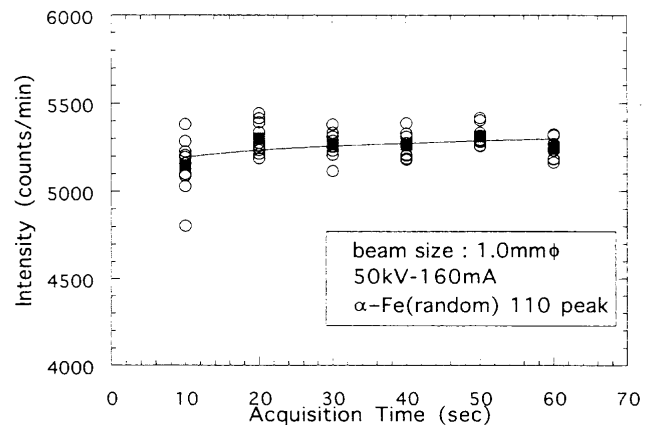


Fig. 5. Dependence of diffracted X-ray intensity on acquisition time.

測定時間30秒で十分という結果を得ている。

次に、鉄鋼材料への応用例を説明する。軸密度は試料の各回折ピークの積分強度を無方向性試料の積分強度で規格化することにより求められる。Fig. 6は電磁鋼熱延板8mm×7.5mm領域の(200)反射の軸密度分布の測定例である。軸密度は0から10まで、濃青色から桃色までの20階調カラー表示されている。軸密度の表示範囲は任意に選択でき、階調表示は64段階まで可能である。測定条件はX線源強度: 50kV-160mA, コリメータ径: 0.3mm $\phi$ ,  $\theta$ : 15°, 測定時間: 30秒/ポイント, 測定間隔:  $\Delta X=0.5$ mm,  $\Delta Y=0.3$ mmである。測定間隔に関しては、必ずしもX線照射面積が重ならないように設定する必要はない。集合組織分布が視覚化しやすい様に、密に、あるいは疎に間隔を設定すればよい。本図から、軸密度7~10で数mm<sup>2</sup>の細長い(200)コロニー組織(圧延面と平行に{200}面を有する結晶粒の集団)が数mm間隔で分散している様子が明瞭にわかる。

次に、ステンレス鋼板への応用例を示す。ステンレス鋼板では加工時の表面肌荒れ(リジング)が問題となる場合がある。これはステンレス鋼板中の組織の不均一性と関連

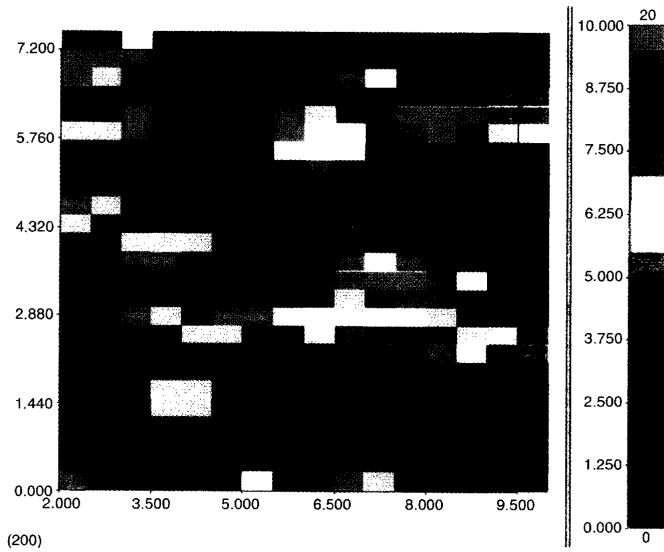


Fig. 6. (200) diffraction intensity map for hot-rolled Fe-Si steel. The area of measurement is 8.0 mm×7.5 mm.

があり<sup>11)</sup>、プロセスの改善によりこれを抑制できる。ここでは、2つのSUS304試料を用いて、これらの関連を調べた。この場合は $\gamma$ 系ステンレス無方向性試料を標準サンプルとして用意した。サンプルAはリジングを起こす試料、サンプルBはリジングを抑制した試料である。測定条件はX線源強度：50kV-160mA，コリメータ径：1.0mm $\phi$ ， $\theta$ ：15°，測定時間：20秒/ポイント，測定間隔： $\Delta X=1.0$ mm， $\Delta Y=0.5$ mmである。測定領域は25mm×24.5mmである。Fig. 7に、(220)指数の軸密度0~3の範囲で32階調表示させた結果を示す。サンプルAでは軸密度2.2~3（図中、赤~桃色）の領域が点在しており、またサンプルBに比べて、軸密度の絶対値が大きくかつ変動が大きいことがわかる。1225ポイントに分割した本領域の(220)軸密度の標準偏差を求めたところ、サンプルAでは0.204，サンプルBでは0.160であった。さらに、試料の内部1/4厚，1/2厚での同じ測定からも、標準偏差はそれぞれ、サンプルAでは0.215，0.279，サンプルBでは0.165，0.190であり、リジングを抑制したサンプルBの方が明らかに、{200}面が板面に平行な組織の板面内不均一性が小さいことがわかった。

以上例示したように、本装置により組織の不均一性を簡便に測定し視覚化させることができることがわかった。

#### 4. 結言

不均一集合組織の解析のために、細束白色X線を用いたエネルギー分散型X線回折法をベースに、試料移動用X-Yステージ，および高速データ収集系から構成された集合組織マッピング装置を開発した。本装置を用い、電磁鋼板，オーステナイト系ステンレスのコロニー組織の解析を試み、その分布，サイズ等を明らかにすることができた。

本装置は、鉄鋼材料に限らず、様々な材料の不均一集合

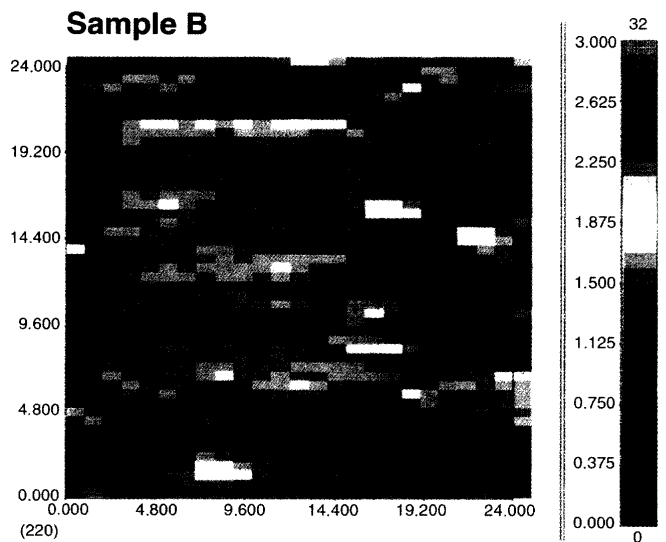
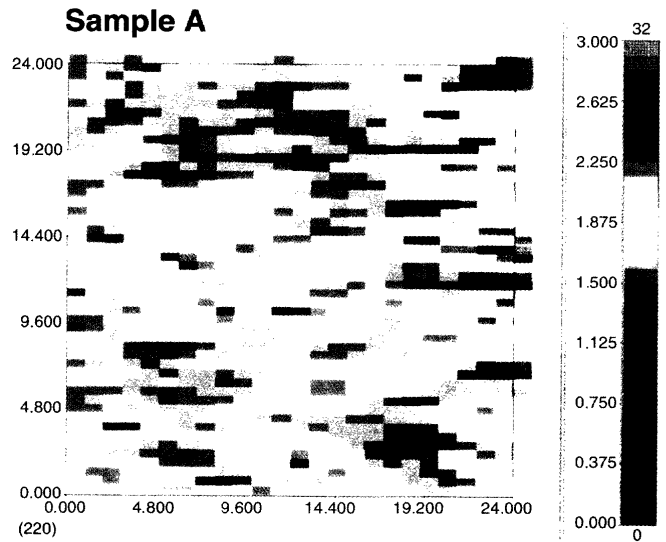


Fig. 7. (220) diffraction intensity maps for SUS304 stainless steels. The area of measurement is 25 mm×24.5 mm. Sample A: ridging phenomenon will occur after pressing, Sample B: ridging free sample.

組織解析が可能である。入射X線の角度を変えることにより深さ方向分析も可能である。さらに、本装置では、半導体検出器を用いたエネルギー分散方式を採用しているため、材料からの回折X線と同時に蛍光X線強度分布のマッピングも可能である。将来は、結晶方位分布+元素分布マッピングを同一空間分解能で同時に測定する手段を提供できる等の発展も期待できる。

#### 文 献

- 1) K.Kunze, S.I.Wright, B.L.Adams and D.J.Dingley: *Textures Microstruct.*, **20** (1993), 41.
- 2) B.L.Adams, S.I.Wright and K.Kunze: *Metall. Trans. A*, **24A** (1993), 819.
- 3) H.Soezima: *Surf. Sci.*, **85** (1979), 610.
- 4) 副島啓義：電子線マイクロアナリシス，日刊工業新聞社，東京，(1987)，96.
- 5) R.A.Schwarzer: *Textures Microstruct.*, **14-18**, (1991), 241.

- 6) M. Wehrhahn and R.A. Schwarzer: *Z. Metallkd.*, **85** (1994), 581.
- 7) B.C. Giessen and G.E. Gordon: *Science*, **159** (1968), 973.
- 8) 深町共栄: エネルギー分散型X線分析, 合志陽一、佐藤公隆編、学会出版センター、東京、(1989), 163.
- 9) 松尾宗次: 集合組織, 長島晋一編著、丸善、東京、(1984), 1.
- 10) H. Kitagawa: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **28** (1989), 277.
- 11) H.C. Chao: *Metall. Trans. A*, **9A** (1978), 509.