

# X線ラインプロファイル解析を用いた転位密度評価

西田真之\* 松英達也\*\*

## Estimation of Dislocation Density by X-ray Line Profile Analysis

Masayuki Nishida\* Tatsuya matsue\*\*

### ABSTRACT

X-ray line profile analysis is one of useful method for the estimation of material characteristics. The new analytical techniques of the modified Williamson-Hall method and the modified Warren-Averbach method were developed recently. Using these new techniques, the x-ray diffraction profile by the simple diffractometer system is possible to estimate several kinds of characteristics such as grain size, dislocation density, microscopic strain and so on. In this study, the basic x-ray diffraction system which is existing in Kobe City College of Technology were use to measure the x-ray line profile analysis, and the transmission diffraction method with the MoK $\alpha$  characteristin x-ray was employed in this system. The dislocation density and the grain size were estimated in several metal materials. From measurement results in this study, the line profile analysis succeeded in the steel powder. However, it could not have a exact result in the case of the aluminum balk material. The cause of the unstable results from the aluminum balk material was assumed the existence of strong texture in the aluminum sample by the rolling process of manufacturing. The dislocation densities and the grain size of the steel powder were  $\rho = 4.44 \times 10^{15} \text{m}^{-2}$ ,  $D = 22.7 \text{nm}$  respectively in this study.

*Keywords* : x-ray diffraction, line profile analysis, transmission diffraction, dislocation density

### 1. 緒言

材料の結晶サイズや結晶形状などのマイクロレベルでの微視的組織<sup>(1)</sup>や、さらに微細な転位密度および移動などのナノレベルの研究にはSEMやTEMによる直接観察がこれまで主に行われてきた。しかし試料製作の際に加工が必要であり、微視的な組織状態が変化してしまうリスクを常に伴っている。一方、X線による回折線プロファイルには材料の微視的組織の情報が含まれており、ラインプロファイルの解析を通して材料の転位密度や結晶子サイズの定量評価が可能である<sup>(2)(3)</sup>。また、X線によるラインプロファイル法はTEMによる方法に比べて簡便だけでなく非破壊での評価が可能となる。近年、材料の弾性異方性を考慮した新たな手法が開発され<sup>(4)(5)(6)</sup>、X線ラインプロファイルによる測定精度が飛躍的に向上しており、工業分野においても実用段階に入ったと言える。本研究ではアルミニウム圧延材の薄板に対して、MoK $\alpha$ 特性X線による透過法を用いたラインプロファイル解析を行う。通常X線回折は反射法が用いられるが、放射光および中性子などへの展開を視野に入れて透過法を用いた測定に挑戦し、転位密度および結晶子サイズを求める際に必要な基礎知識を得ること主な目的としている。

### 2. 透過法を用いたX線ラインプロファイル解析

MoK $\alpha$ 線はCuK $\alpha$ 線などに比較して波長が短く、材料に対する透過力が大きいことから、アルミニウムなどの金属に対しても透過測定が可能となる。Fig.1にアルミニウムに対するX線の透過厚さを、CuK $\alpha$ 線とMoK $\alpha$ 線を比較した結果を示す。MoK $\alpha$ の場合は約1mmの厚さのアルミニウムでも透過可能であることがわかる。Table1にX線の測定条件を示す。通常ラインプロファイル解析には分解能の高い集中法の光学系が用いられるが、本研究ではより簡便な光学系として、応力測定用の発散角1°の平行スリットを使用した。K $\beta$ 線はZrフィルターを用いて除去を行っている。

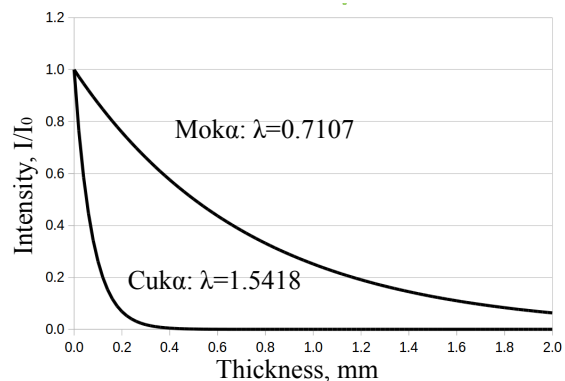


Fig.1 X-ray absorption ratio for aluminum material.

\* 神戸高専 機械工学科 教授

\*\* 新居浜高専 環境材料工学科 教授

Table 1 Conditions of X-ray profile measurement.

Characteristic X-ray	Moka
X-ray optics	Parallel beam
Tube voltage, current	40kV, 20mA
$2\theta$ angle	$10^\circ \sim 80^\circ$
Fixed time, step	3 sec., $0.1^\circ$
Filter	Zirconium
Irradiated area	$2\text{mm} \times 4\text{mm}$

### 3. アルミニウム引張試験サンプルによる測定

本研究で使用した測定サンプルを Fig.2 に示す。材質は工業用純アルミニウム (JIS A1050) を使用し、サンプルは圧延方向と圧延直交方向から切り出した。サンプルが破断するまで引張試験を行い、サンプル上にマーキングした評点距離の変化から塑性ひずみを算出した。測定箇所は図中に赤丸で示す箇所であり、ひずみはそれぞれ約 20%, 10% およびほぼ 0% である。

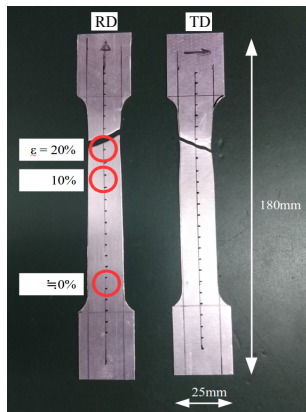


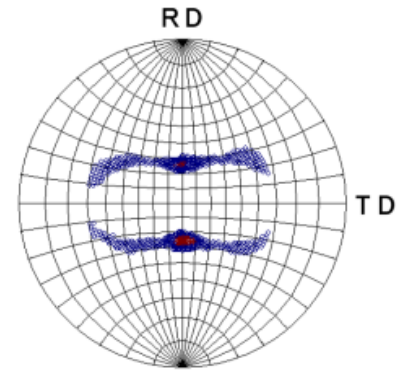
Fig.2 Photograph of extended aluminum tensile samples.

### 4. アルミニウム材の測定結果

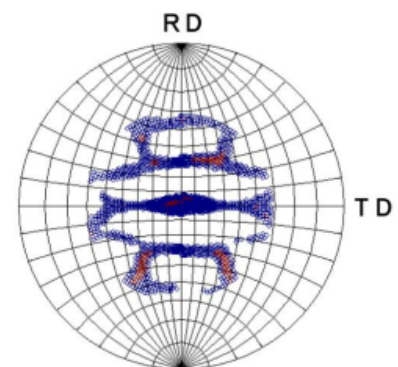
Fig.3 は本研究で用いた工業用純アルミ材の極点図である。図中の RD は圧延方向、TD は圧延直交方向を示し、一例として 222 面と 311 面の測定結果を示している。この結果より、圧延による非常に強い集合組織が存在することがわかる。このような強い集合組織の存在により、サンプルのセッティング方向および X 線の入射方向に依存してピークの出現位置や強度が変化することが予想される。

Fig.4 は圧延直交方向を長手方向とするサンプルにおいて、反射法と透過法による測定状態を模式的に示した図である。X 線の照射部分の横線は回折に寄与する結晶面を表している。この図より、同じ圧延直交方向のサンプルであっても反射法と透過法では回折に寄与する結晶の方位が異なることがわかる。また、本研究では特性 X 線として Moka 線を用いていることから侵入深さがサンプルの板厚に対して十分

深くなる。そのため、反射法および透過法共に X 線が照射された領域の表面から内部にかけての平均的な測定結果が得られることになる。



(a) 222 plane.



(b) 311 plane.

Fig.3 Results of the pole figures in rolled aluminum sample; (a) 222 plane and (b) 311 plane. RD indicates the rolling direction, TD is the transverse rolling direction.

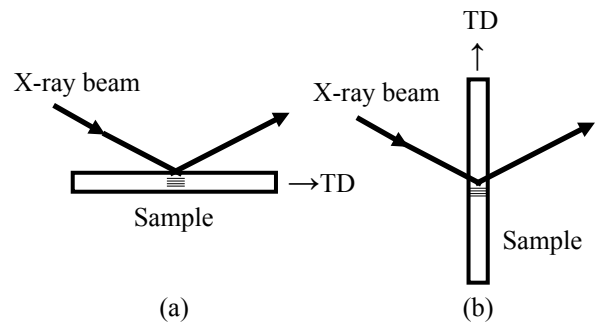


Fig.4 Diffraction condition of measured samples; (a) reflection method and (b) transmission method. The extended direction is TD in this case. The diffraction planes are indicated by short lines in samples.

Fig.5 は Fig.2 の引張破断したサンプルにおいて、圧延直交方向を長手方向として、ひずみ 20% の部分を測定した X 線回折線プロファイルである。図中には透過回折と反射回折の測定結果を示している。この結果より、透過回折線からは 12 個のピークが、反射回折の場合は 8 個のピークが確認できる。このよう

に

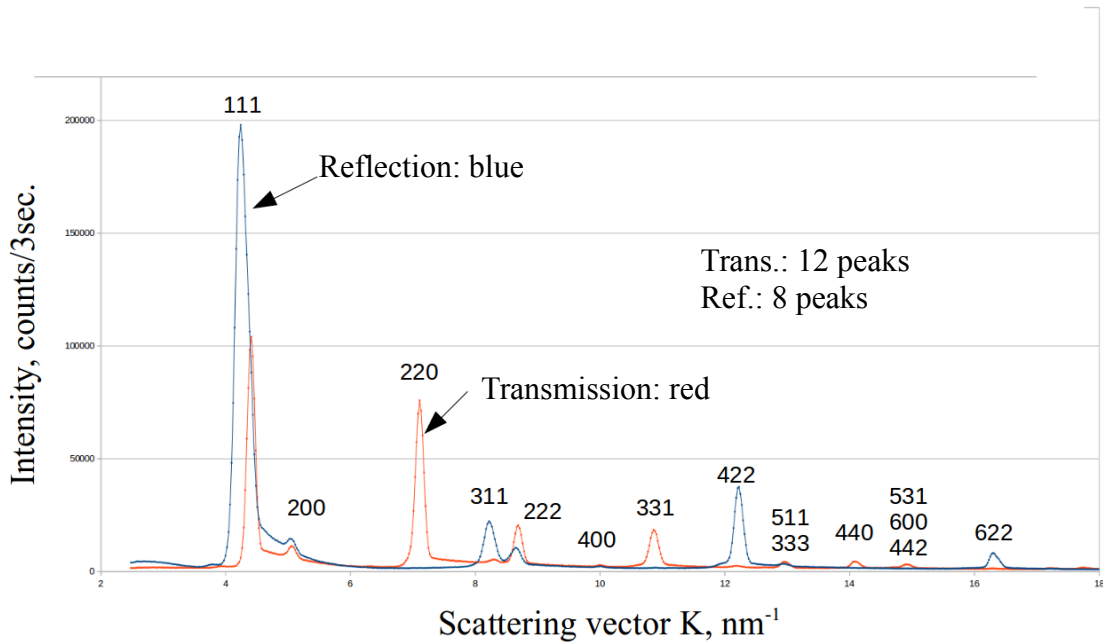


Fig.5 X-ray diffraction profile of aluminum sample. The blue line shows the diffraction by the reflection method and the red line is the transmission method.

ことから、ラインプロファイル解析においてはデータ数が増加することになり有利な結果と言える。

一方で透過法と反射法でピークの数に差ができています。これはアルミ圧延材が強い集合組織を持っていることを示しており、ラインプロファイル解析の妨げになる可能性があります。また、低角側のピークではピーク（特に111回折）が非対称になり、かつ、ピークの裾野が広がっているのが確認できる。これは平行スリットの光学系に起因するアンブレラ効果のためと考えられ、フィッティングに影響を与えることから測定精度の低下につながる恐れがあり、今後詳細な検証が必要である。

ラインプロファイルには必ず装置独自の装置起因によるピークの幅広がりを含んでいる。このため、あらかじめ装置起因のプロファイルの幅広がり进行评估して差し引く必要がある。アルミバルク材には前述のように集合組織およびピークの非対称性などの解析上影響を与えると考えられる問題点が存在し、測定データの補正を検討する必要がある。しかしながら、ピークの非対称においては、本研究で基準材料とするSiパウダーの回折線においても同様の誤差が含まれていることから、ピークの非対称性の影響も装置起因による誤差として同時に差し引くことでその影響を小さくすることができると考えられる。このような観点から、本研究では測定されたデータを補正などを加えずにそのまま解析に使用している。

Fig.6にSiパウダーから測定した半価幅の変化を示す。この測定結果より、半価幅 $\Delta K$ は高角側になるほど減少していることが確認できる。一般的には回折線ピークは高角側になるほどピークの幅広がりが大きくなる傾向があるが、本研究の測定では逆の結果となっている。これは前述の平行スリットの光学系によるアンブレラ効果の影響が顕著に現れたため

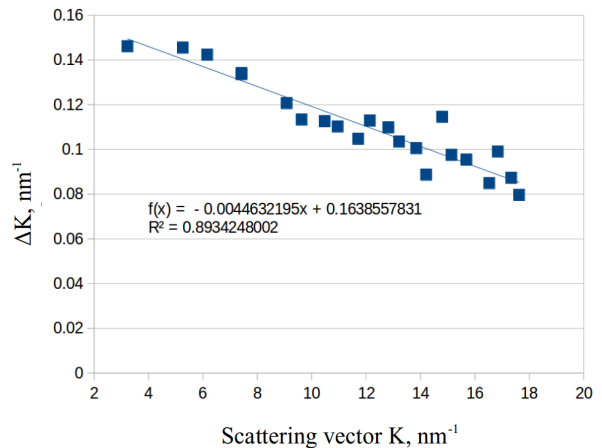


Fig.6 Relationship of the extension width of  $\Delta K$  vs. scattering vector  $K$  by Si powder diffraction.

あると考えられる。これらの影響も含めて、Siパウダーから測定した半価幅をアルミニウム材の測定結果から差し引き、ピークの幅広がりを評価した。

今回の測定では前述のアンブレラ効果などの光学系の装置起因の影響も含めて、装置起因の幅広がりを以下の式を用いて半価幅 $\Delta K$ から差し引いている。

$$(B_f^G)^2 = (B_h^G)^2 - (B_g^G)^2 \quad (1)$$

ここで、添字のfが真の値、hが測定値、gがSiパウダーから測定した装置起因の半価幅である。

測定後、ピークプロファイルデータからバックグラウンド除去し、 $K\alpha_2$ 線はRachinger分離してプロファイルフィッティングを行った。フィッティングは解析ソフトを利用してガウシアンフィッティングで半価幅 $\Delta K$ を求めた。

Fig.7に12個のピークプロファイルと比較するために規格化した結果を示す。この結果より、特に311において顕著な幅広がり確認された。これはプロファイルのピーク強度が弱いためフィッティングの精度が低くなったこと、さらには集合組織の影響も考えられるが今後の課題とする。規格化したプロファイルから幅広がりをもとめ、回折面指数の二乗を考慮したパラメータ  $H^2$  で整理する<sup>(4)(5)</sup>。

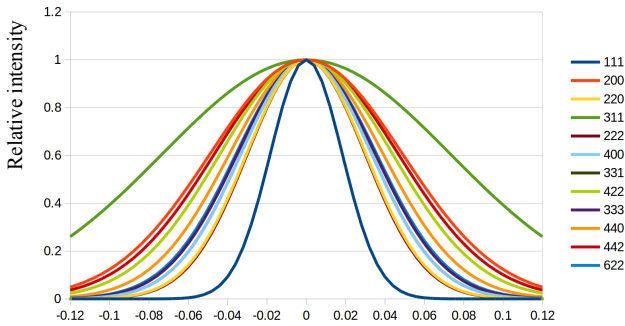


Fig.7 Results of the normalized peak profiles fitted by Gaussian method.

Fig.8 にコントラストファクターを求めるため、 $(\Delta K^2 - \alpha)/K^2$  を  $H^2$  対して整理したグラフを示す。本来であればこのグラフ上の測定結果は一直線上に並び、直線近似することで近似曲線の傾きと切片からコントラストファクターを求めることができる<sup>(4)(5)</sup>。手順としてはそのコントラストファクターを用いて測定データを修正することで転位密度および結晶粒径を定量的に求めることができる。しかしながら、今回の測定ではFig.8の結果から明らかなように、測定結果のばらつきが激しく直線近似が不可能であり、コントラストファクターを求めることができないため、転位密度および結晶粒のサイズも求めることができない。

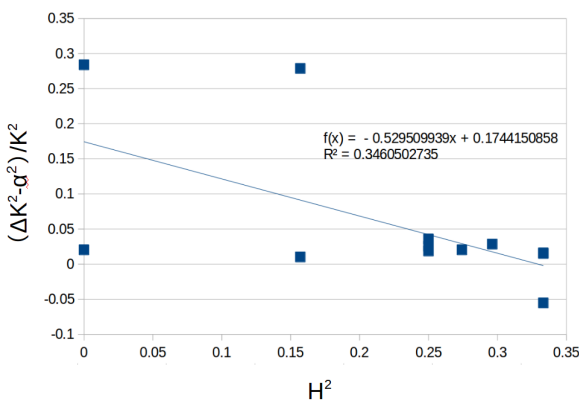


Fig.8 Results of the optimization for the contrast factor.

このように測定データが直線上に乗らない原因としては、アルミニウムの圧延材が強い集合組織を持っているためラインプロファイルの理論に適用でき

なかった可能性がある。さらに、アルミは弾性異方性が小さいことから、弾性異方性の差異を評価するコントラストファクターの計算には精度の高い測定が必要である。これらの影響を詳細に評価検討する必要があるが、現時点ではその原因をすることは至っておらず今後の検討課題としたい。

### 5. 金属パウダーによる測定

前述の引張破断したアルミ材の測定が不調に終わったことを受けて、バルクではなくパウダーの測定を試みた。測定対象として低炭素鋼 (JIS-SS400) をやすりがけで粉末化し、ワセリンと混合後に粉末用サンプルホルダーに詰め込んで測定を行った。サンプル写真と測定の様子をFig.9に示す。なお、鉄鋼材パウダーの測定には反射法を使用している。

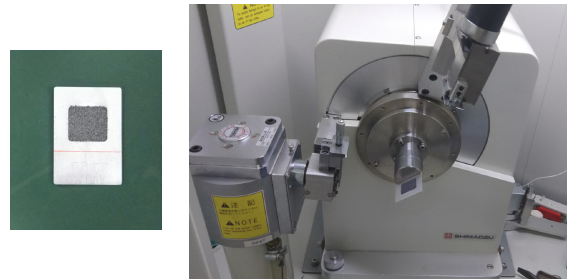


Fig.9 Low carbon steel powder and measurement system.

鉄鋼材パウダーのX線プロファイルを図.10に示す。この測定結果より回折面の多重ピークを除いて、11ピークをラインプロファイルに適用できることが確認できる。ピークのフィッティングについてガウシアンフィッティングを行ったところ、アルミニウムと同様にデータのばらつきが大きくなり、解析が不可能であった。このため、フィッティングをローレンツフィッティングに変更すると解析が可能となった。

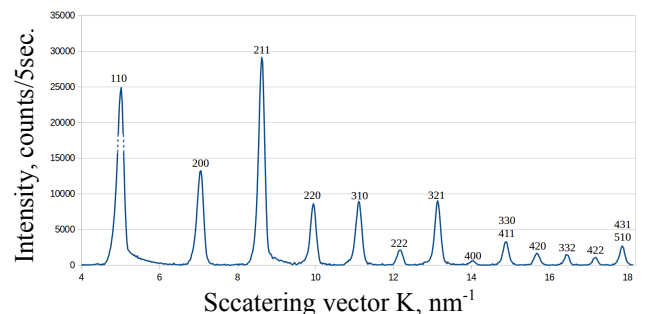


Fig.10 X-ray diffraction profile of aluminum sample.

Fig.11にローレンツフィッティングで規格化したプロファイルを示す。ガウス曲線に比べて鋭いピーク形状になっている。ガウスフィッティングでばらつきが大きくなった原因としては低角領域でのピークの



裾部分のフィッティングが不完全であるためと考えられる。ローレンツフィッティングの方が全体的に先端が鋭い形状となり、フィッティングできる領域が増加したと考えられる。この傾向は、フィッティングの良し悪しによってデータの解析結果が大きく影響を受けることを意味しており、転位密度や結晶粒サイズの定量評価を行う場合、今後の重要な課題となる。

Fig.11のプロファイルの幅広がり  $\Delta K$  からコントラストファクターを求めた結果、コントラストファクターの計算に必要な  $C_{h00}$  および  $q$  の値はそれぞれ 0.260 と 3.095 となった。これらの結果を用いて半価幅  $\Delta K$  をプロットすると Fig.12 の結果となった。このようにコントラストファクターを考慮することで測定結果が直線に乗ることがわかる。

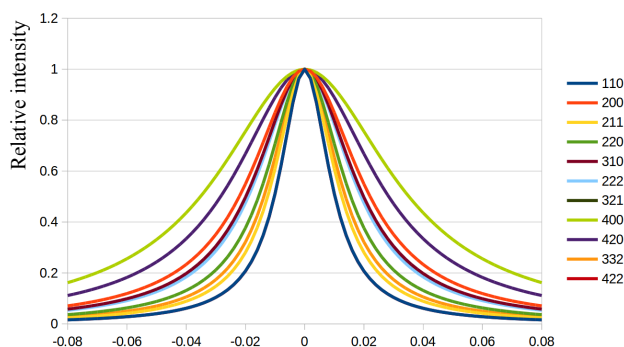


Fig.11 Results of peak profile fitting by Lorentzian.

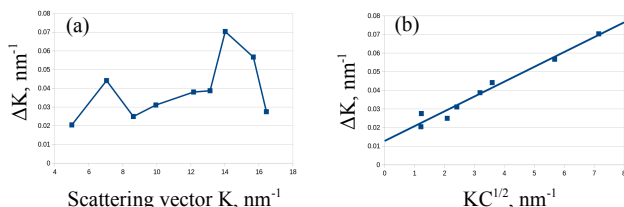


Fig.12 The effect of the contrast factor; (a) before correction, (b) contrast factor used.

さらに、プロファイルをフーリエ変換し、求めたフーリエ係数の対数を縦軸に、散乱ベクトルの平方  $K^2C$  を横軸にとってプロットすると Fig.13 となる。Fig.13 で示される近似 2 次曲線は次式で表され<sup>(4)(5)</sup>、この式において、 $K^2C$  の 1 次項には転位密度の  $\rho$  が含まれており、また、定数項には結晶子サイズの  $D$  が含まれていることから、

$$\ln A(L) \approx \left(1 - \frac{l}{D}\right) - \rho B L^2 \ln\left(\frac{R_e}{L}\right) K^2 \bar{C} + O(K^4 \bar{C}^2) \quad (2)$$

これらの結果より転位密度  $\rho = 4.44 \times 10^{15} \text{m}^{-2}$ 、および結晶子サイズ  $D = 22.7 \text{nm}$  となった。

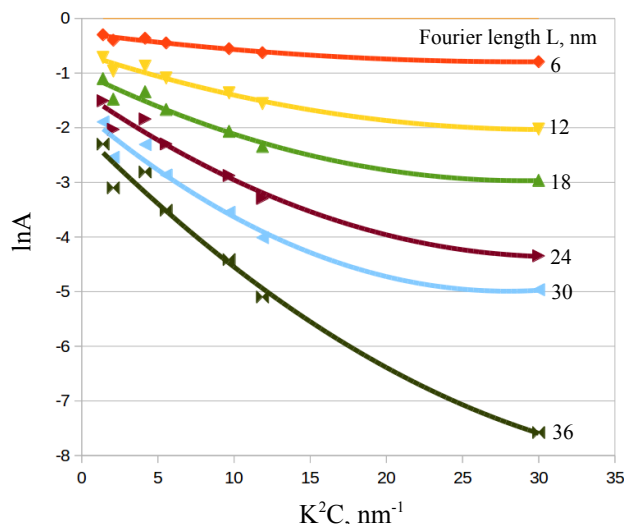


Fig.13 Results of  $K^2C$  vs.  $\ln A$  plot.

## 6. 結言

今回、アルミニウム板材のサンプルからはコントラストファクターを求めることができなかった。強い集合組織影響などが要因と考えられるが、今後さらに調査が必要である。一方、低炭素鋼粉末においてはコントラストファクターおよび、転位密度と結晶子サイズを求めることができた。

## 参考文献

- (1) D. Hull and D. J. Bacon, Introduction to dislocations, 5th ed. Elsevier, 2011, p. 43 and 205.
- (2) G. K. Williamson and W. H. Hall, "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram" Acta Metall., vol. 1, no. 1, pp. 22–31, Jan. 1953.
- (3) B. E. Warren and B. L. Averbach, "The Effect of Cold-Work Distortion on X-Ray Patterns" J. Appl. Phys., vol. 21, no. 6, p. 595, 1950.
- (4) T. Ungár and A. Borbély, "The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: A new approach to line profile analysis" Appl. Phys. Lett., vol. 69, no. 21, p. 3173, 1996.
- (5) T. Ungár, S. Ott, P. Sanders, A. Borbély, J. Weertman, "Dislocations, grain size and planar faults in nanostructured copper determined by high resolution X-ray diffraction and a new procedure of peak profile analysis" Acta Mater., vol. 46, no. 10, pp. 3693–3699, 1998.
- (6) A. Revesz, T. Ungár, A. Borbély, J. Lendvai, "Dislocations and grain size in ball-milled iron powder" Nanostructured Mater., vol. 7, no. 1, pp. 779–788, 1996.

