



# 入門講座

材料の構造を見る回折現象-2

## 放射光を用いたX線回折による鉄鋼材料分析

Analysis of Steel by X-ray Diffraction with Synchrotron Radiation

佐藤真直  
Masugu Sato

(公財) 高輝度光科学研究センター  
産業利用推進室 産業利用支援グループ  
副主席研究員

### 1 はじめに

X線回折測定は、レントゲン博士によるX線の発見の契機となったX線透過イメージング技術と共に、X線応用技術の発展の歴史初期から活用されてきたオーソドックスな分析技術である。これら分析技術から得られる知見は材料の構造情報であるが、後者のX線透過イメージングは実空間の構造そのままを捉えるのに対し、本稿で取り扱う前者のX線回折は材料中に存在する物質の相比率、結晶格子の格子定数などの平均情報を数値化して取り扱うことができる点が最大の特徴である。これはX線に限らず電子線、可視光、等を用いた実体顕微観察技術と回折測定技術に共通して言える両者の特徴である。これらの特徴から、両分析技術の効果的な使い分け方としては、「何が起きているか」を見るのは実体情報を捉える顕微観察技術の方が向いていることが多いが、「それがどれくらい起きているか」といった定量的な考察が必要となった場合、材料中の平均的な数値情報を得られる回折測定技術の特徴がその有用性を最大に発揮する。さらにX線を用いた回折測定のメリットとして、高い物質透過性を活用した大気中の反応過程のその場観察、材料内部の非破壊分析といった応用を可能とする点が挙げられる。近年では、高輝度X線光源である放射光の応用が普及しつつあり、このX線回折の応用範囲も拡大しつつある。放射光応用のメリットは、高輝度光源という特徴から高速測定、微小領域測定が可能となる点である。このメリットと上述のX線回折測定の特徴を組み合わせると、鉄鋼材料の「構造情報」について、「数値化」した材料中の「平均情報」の、「反応中の時間変化」及び「材料内の空間的な分布」の評価を、高い時間分解能、空間分解能で行うことが可能となる。本稿ではこのような応用事例として、大型放射光施設であるSPring-8において実施された、

○時分割X線回折による溶融亜鉛メッキの合金化過程のin-situ観察

○白色X線マイクロビームによる鉄鋼結晶組織中の応力分布測定  
について紹介する。

### 2 時分割X線回折による溶融亜鉛メッキの合金化過程のin-situ観察

まず一つ目は、X線回折による「反応の時間変化」の観察に、放射光を用いた高速測定を活用した事例を紹介する。これは谷山等が実施した、溶融亜鉛メッキ鋼板の製造工程の加熱処理によって溶融Znメッキ中で生じるZnとFeの合金化反応のその場観察実験である<sup>1)</sup>。実験はSPring-8の偏光電磁石光源を持つビームラインBL19B2を用いて実施された。図1に実験のレイアウトを示す。実験手順としては、あらかじめ10 μm厚のZnを塗布した鋼材試験片を回折計の試料ステージ上に設置した赤外線加熱炉内にセットする。この加熱炉によって製造過程を模擬した加熱処理を施しながらX線を照射して試験片からのX線回折パターンの時間変化を測定

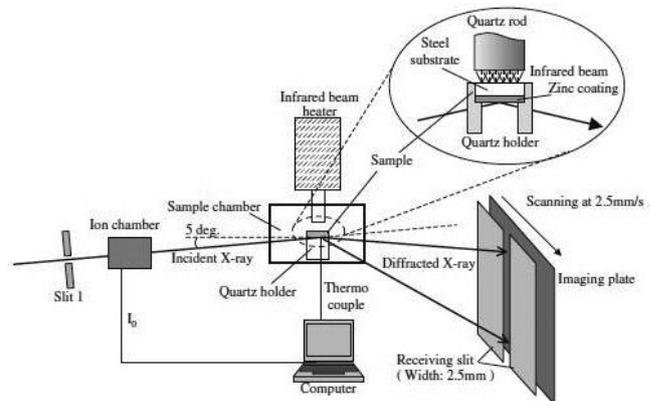


図1 時分割X線回折による溶融亜鉛メッキの合金化過程in-situ観察実験のレイアウト<sup>1)</sup>。

する。X線回折パターンは回折計の検出器アームに設置された、時分割測定用1次元X線カメラで記録される。このカメラはX線用イメージングプレート (IP) をX線検出器として用いており、図1に示すように縦長のスリットの後ろにIPを設置し、これを水平方向に移動させながら露光する。X線回折のデバイリングパターンはスリットにより鉛直方向の一部を1次元パターンとして切り取られ、その時間変化がIP上に2次元イメージとして記録される。図2にそのIPの2次元イメージデータの例を、試験片の温度履歴と共に示す。2次元イメージの縦軸方向が回折角、横軸方向が時間に相当し、イメージの濃淡が回折強度を表している (濃くなるほど回折強度が大きい)。用いたX線のエネルギーは28 keVである。試料温度が上昇してZnが溶解するとともに亜鉛の回折ピークが消失し、その代りFe-Zn合金の回折ピークが生じる様子が明確に観測されている。ここで注意していただきたいのはこのすべての過程において基材の $\alpha$ -Feからの回折ピークが確認されていることである。このことは合金化の初期反応が起きているメッキ基材界面の非破壊観察に成功していることを意味する。これは透過性の高い高エネルギーX線を用いたことの効果であり、この点も高輝度高エネルギーX線を得ることができるSPring-8のメリットである。この2次元イメージから各時間のX線回折パターンを切り出し、亜鉛が溶解した時点からの時間変化を示したグラフを図3に示す。図3の (a) は純Zn、(b) はZnにAlを0.13 mass%添加した試料のデータである。1秒程度の時間分解能で回折パターンの時間変化の観測に成功しており、メッキの組成の違いによる合金化の初期過程の違いを明確に示している。(a) の純Zn試料

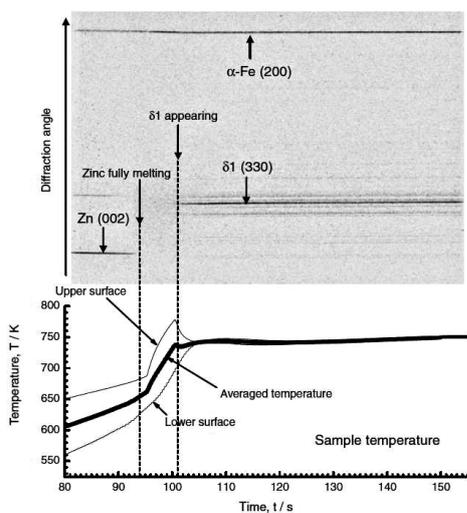


図2 イメージングプレートを用いた時分割測定用1次元X線カメラを用いて測定した加熱中の溶融亜鉛メッキ鋼材試験片からのX線回折パターンの時間変化の2次元イメージデータ (図上) と試料の温度履歴 (図下) <sup>1)</sup>。

では $\delta$ 1相が生成する前に初相の $\zeta$ 相が生成した後消失しているのに対し、(b)のAl添加試料では初相が生成していない。また、後者ではZnが溶融してから7秒間ほど合金相が観測されない待機時間があることが分かる。これはメッキ界面にFeの拡散を阻害して合金化反応を阻害する界面層があることを示唆しており、このような事象も秒オーダーでの時分割測定が実現されたことで実験的に実証可能となった。さらにこのデータに示されている回折ピークの強度は各合金相の体積比を反映しているため、その体積比の時間変化を定量的に評価可能である。これら合金相が母材から層状に成長していると考えると、この回折ピーク強度の時間変化からX線透過率の補正を行うことで合金相の層の厚みの変化を求めることができる。谷山等は、この解析によって得られた $\delta$ 1相の層の厚みの時間変化が両試料とも時間の二乗根に比例する傾向を示していることから、 $\delta$ 1相の成長は主にFe-Znの拡散に支配されていると推察している。

以上のようにX線回折測定に放射光を応用することで、秒オーダーで生じる高速な現象の定量評価も実現可能である。これは放射光という光源の功績だけでなく、X線検出器の進歩に負うところも大きい。上記の事例ではフィルムタイプで読み取り機が必要な2次元検出器であるIPを1次元検出器的に用いることで時間軸の情報記録を実現したが、現在ではオンライン型で高速読み取り可能な2次元検出器が開発されており、さらに高速な現象のX線回折データを2次元でとらえることができるようになってきている。その事例として、米村等が実施した、わずか数秒で完了する溶接金属の急冷凝固過程の時分割その場X線回折測定の事例を紹介する<sup>2)</sup>。これは、上記の事例で使用されたBL19B2よりも高輝度なアンジュレーター光源を持つSPring-8のBL46XUにおいて実施されたものである。この実験は図4のレイアウトで示しているよ

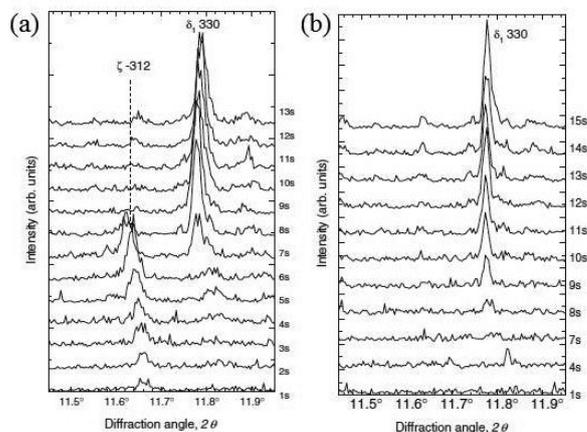


図3 亜鉛溶融後の試験片からのX線回折パターンの時間変化のZnめっき組成による違い<sup>1)</sup>。(a) は純Zn、(b) はZnにAl 0.13 mass%添加しためっき組成の試験片のデータ。

うに、回折計上に設置した溶接ロボットで溶接過程を再現し、鋼材試料の急冷凝固過程におけるX線回折パターンの時間変化を二次元検出器でとらえている。使用した二次元検出器は数msecオーダーの時間での繰り返しデータ読み出しが可能な二次元ピクセル検出器PILATUS<sup>3,4)</sup>である。本検出器は、現在ではDECTRIS社<sup>5)</sup>から市販されている。図5のデータは試料からのX線回折パターンの一部を捉えたもので、画像データ左側が低回折角側に相当する。ここでは炭素組成の違う鋼材の凝固過程の比較を行っており、(a) ~ (e) がFe-0.02% C、(f) ~ (j) がFe-0.88% Cのデータである。(各画像データの温度は図5の注釈を参照) 回折ピークの位置だけでなく、高温でのスポット的な回折パターンが、冷却されるにつれてy軸方向に広がる、すなわちデバイシェラーリング状のパターンに変化していく様子まで二次元パターンとしてとらえられている。このことは、冷却に伴う凝固相の相変化だけでなく、デンドライト成長している凝固組織が固相変態によって微細化していく組織形態の変化までとらえることができていることを意味している。

### 3 白色X線マイクロビームによる鉄鋼結晶組織中の応力分布測定

次に、X線回折による「材料内の空間的な分布」の観察に、放射光を用いた微小部測定を活用した事例を紹介する。これは、原子力安全システム研究所 山田等と(公財)高輝度光科学研究センター(JASRI)が共同で実施した、ステンレス鋼中の個々の結晶粒内の弾性ひずみ分布の測定を行った実験事例である<sup>6)</sup>。この研究は、ステンレス鋼の粒界型応力腐食割

れ(IGSCC)のメカニズム解明のため、高温水中で発生するステンレス鋼のIGSCCにおける亀裂進展速度が冷間加工度に従って増大するという現象<sup>7)</sup>について、その原因が粒界近傍への応力集中である可能性を検証することを目的としたものである。

この研究を行うに当たって我々は、外力を印加した鉄鋼試験片中の個々の結晶粒にマイクロビーム化した白色X線を照射し、得られた回折パターンから照射位置の結晶格子面間隔の変化を評価することによって、それぞれの結晶粒中に生じた弾性歪を検出する測定技術(Energy dispersive X-ray Diffraction Microscopy: EXDM)をSPring-8の白色X線ビームラインBL28B2において開発した<sup>6)</sup>。多結晶組織中の個々の結晶のX線回折測定における技術的な困難点は、X線ビームサイズの微細化だけでなく、結晶配向が未知の結晶粒に対するX線回折測定を如何に実現するかという課題が挙げら

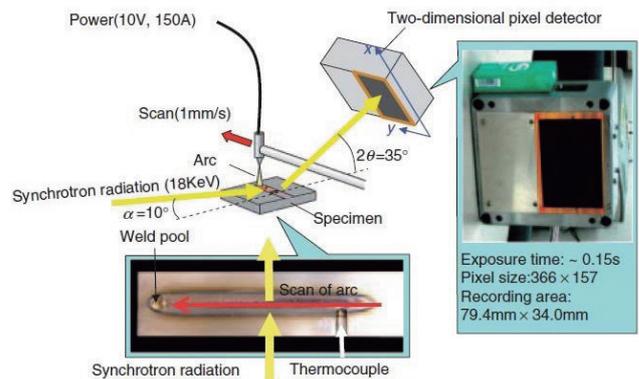


図4 時分割X線回折測定による溶接金属の急冷凝固過程のin-situ観察実験のレイアウト<sup>2)</sup>。

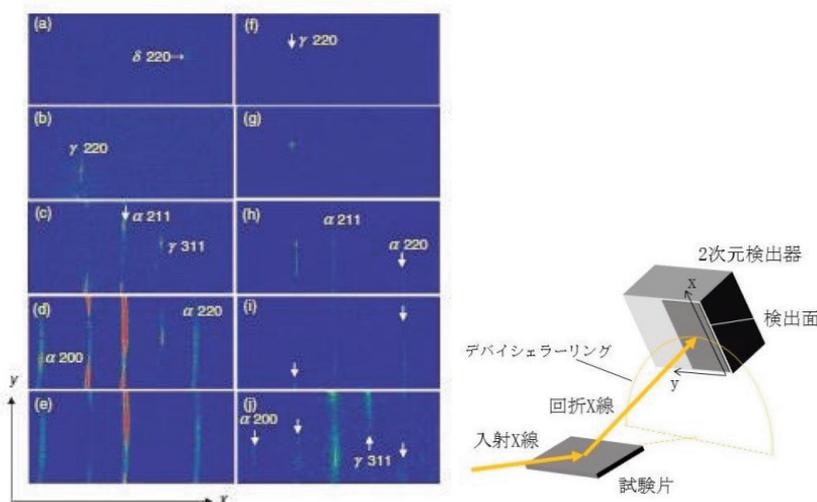


図5 溶接金属の急冷凝固過程におけるX線回折パターンの時間変化<sup>2)</sup>。(a) - (e) はFe-0.02% C試料のデータ((a) 1500°C、(b) 1450°C、(c) 600°C、(d) 500°C、(e) 400°C)。(f) - (j) はFe-0.88% C試料のデータ((f) 1500°C、(g) 1300°C、(h) 700°C、(i) 600°C、(j) 400°C)。イメージのx軸、y軸方向の定義は右の挿入図を参照。

れる。通常のX線回折実験で用いられる単一の波長しかもたない単色X線をマイクロビーム化して用いる場合、個々の結晶粒は単結晶と考えられるので、X線回折を測定するためには、対象とする結晶格子面がブラッグの回折条件を満たすようにビームの入射方向に対する試料方位を調整しなければならない。しかしながら配向方向が未知の結晶組織に対してこの操作は非常に技術的困難を伴う。これに対し、幅の広い波長スペクトルをもつ白色X線のマイクロビームを用いることの利点は、結晶方位を調整しなくても任意の結晶格子面方位に対し回折条件を満たす波長のX線が入射ビームに含まれるため、確実にX線回折信号を得ることが可能となる点にあり、これによって前述の課題が解決される。しかしながら本技術が必要とする白色X線のマイクロビーム形成は、実験室装置の管球光源の連続X線ではその輝度の低さから実現困難である。これが、高輝度かつ広い波長スペクトルの白色X線を得ることができるSPring-8が本技術に必須となる理由である。

図6にEXDMの概念図を示す。BL28B2の光源から得られる白色X線は開口サイズを10 $\mu$ m程度に調整可能な自動4象限スリットによりマイクロビーム化する。試験片はその多結晶組織の結晶粒サイズと同程度の厚さに薄片化し、回折計の試料ステージ上に上流から入射する白色X線マイクロビームに対し透過配置で設置する。この状態は、マイクロビームが透過する試験片の厚さ方向に単一の結晶粒しか存在しない、すなわち個々の結晶粒に白色X線を照射している状況と見なせる。試料上の照射位置は試料ステージの自動機構を用いて試料位置を操作することにより制御する。各照射位置からの回折パターンは回折ピークについて、その回折を生じた結晶格子面の格子面間隔をブラッグの回折条件式から求めるには、その回折ピークの回折角と回折X線の波長すなわちエネ

ルギーの情報が必要である。これらの情報を得るための手順は以下のとおりである。まず2次元検出器であるフラットパネルセンサーを用いて回折パターンを2次元イメージとして測定する(図6(a)参照)。そのイメージデータから各回折ピークの位置、及びその回折角を求める。そののち、フラットパネルセンサーを退避し、回折計の検出器アームに設置されたGe半導体検出器をイメージデータから求めた各回折ピーク位置に移動し、そのピークの回折X線のエネルギーを測定する(図6(b)参照)。この手順によって得られた情報から各回折結晶格子面の格子面間隔を導出し、無歪の格子面間隔と比較することによってその結晶格子面方位に発生している弾性歪を評価する。

このEXDMの技術開発においても一つの重要なポイントは、如何にして試料の結晶組織形態を同定し、組織に対するマイクロビームの照射位置を制御するかにある。そのため、試料からの回折パターンを用いて結晶粒界を画像化する技術(Grain boundary Imaging by Laue Pattern : GILP)の開発も行った<sup>8)</sup>。このGILPは、白色X線マイクロビームの照射位置を試験片上で走査する際、照射位置からの回折パターンが結晶粒界を境にして変化することを利用している。図7にこの技術の概念図を示す。この図に示すように、試験片を結晶粒サイズ程度に薄片化している試料上の白色X線マイクロビームの照射位置を走査しながら、2次元検出器で回折パターンの画像データを取得すると、回折パターンは結晶粒界を横切ると結晶方位が変わるため大きく変化する。この変化した回折パターン画像の差分の絶対値の積分値を回折パターンの変化率とし、この変化率を照射位置でマッピングすると結晶粒界の分布を示す画像を得ることができる。この結晶粒界の画像を用いて、歪測定を行う結晶粒の位置を特定した。

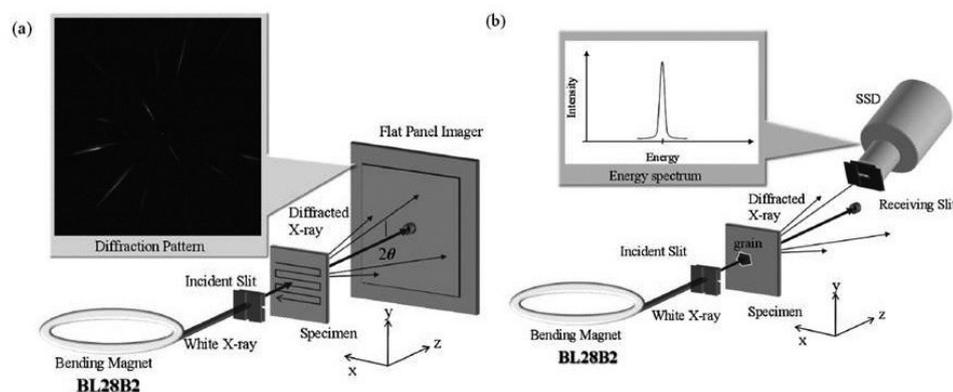


図6 白色X線マイクロビームを用いた多結晶試験片の局所X線回折測定技術EXDM (Energy dispersive X-ray Diffraction Microscopy) の概念図<sup>6)</sup>。(a)は2次元検出器(フラットパネルセンサー)を用いて回折パターンを測定するレイアウト。(b)は2次元検出器で測定した回折パターンのイメージデータから求めた各回折ピーク位置にGe半導体検出器を設置して回折X線のエネルギーを測定するレイアウト。

これらの技術を、加工度20%の冷間加工を施したSUS316の多結晶組織中の個々の結晶粒に発生した応力の引張外力印可による変化の観察に応用した事例を示す<sup>6)</sup>。試験片は図8のように圧延方向(RD)に対し垂直な面内で図に示した形状で切り出した。試験片の厚さは結晶組織の平均粒径程度になるように300  $\mu\text{m}$ 厚に整形した。事前の引張試験の結果この試験片の弾性限界応力は300 MPa、0.1%塑性変形相当の応力は380 MPaであった。この試験片を小型の手動引張試験機にセットして試料ステージ上に設置し、引張外力を印可しながらEXDMによる測定を行った。図9に印可応力を(a)印可前(0 MPa)、(b)弾性限界の300 MPa、(c)0.1%塑性変形相当応力の380 MPa印可した状態での結果を示す。それぞれのイメージはGILPによって可視化した試験片中の結晶粒界画像であり、濃いコントラストの分布が結晶粒界の形状を示している。このイメージ上に白丸で示した位置に白色X線マイクロビームを照射し、各照射位置の複数の結晶格子面方位に生じた弾性歪を測定した。さらに得られた弾性歪のデータからこの多結晶組織中の応力状態を求めるには、結晶の弾性異方性を考

慮する必要があるので、SUS316の弾性コンプライアンステンソルを用いて各照射位置に生じている内部応力をテンソル解析した。このテンソル解析において、薄片試料であることから試料表面に対して面直方向は応力が解放されていると考え平面応力状態を仮定した。図9中の矢印は解析の結果得られた応力テンソルの主軸応力を示したもので、図下部に示しているように長さは応力の大きさを、向きは主軸方向を示しており、外向きの矢印は引張応力を、内向きの矢印は圧縮応力を意味する。この図において引張方向は水平方向(x方向)である。図9(a)を見てわかるように、試験片中には引張外力を印可する前から冷間加工に起因すると思われる残留応力が生じていることがわかる。その大きさは、各結晶粒で圧縮から引張まで大きく分布しており、その発生方向も一様ではない。さらに引張外力を印可したデータを見ると、外力印可方向に引張応力成分が増加する傾向が認められる。この各照射位置の応力テンソルの引張方向成分( $\sigma_x$ )の引張外力に対する依存性を図10(a)に示す。このグラフのデータ凡例のgrain 1~5は、図9の白丸で示した照射位置1~5に相当する。引張外力を印可するにつれて、残留応力の大きな分布をそのまま示したまま、 $\sigma_x$ が増加しているのがわかる。この残留応力に対す

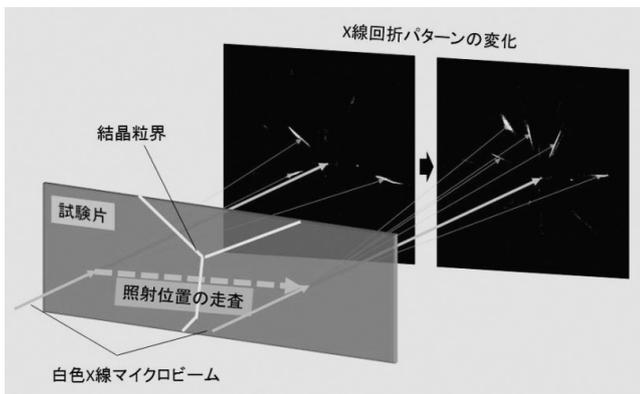


図7 試験片上の白色マイクロビームの照射位置走査による回折パターン変化を用いた結晶粒界画像化技術GILP (Grain boundary Imaging by Laue Pattern) の概念図。

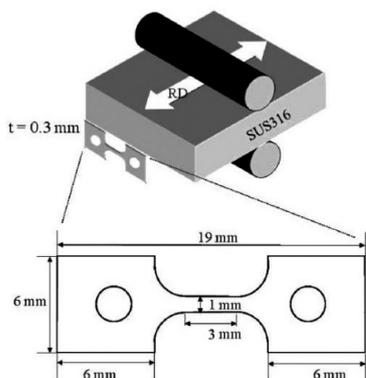


図8 EXDM測定に供した加工度20%の冷間加工を施したSUS316試験片の外形図(図下)と冷間加工材の圧延方向に対する試験片の切り出し方向の概念図(図上)<sup>6)</sup>。

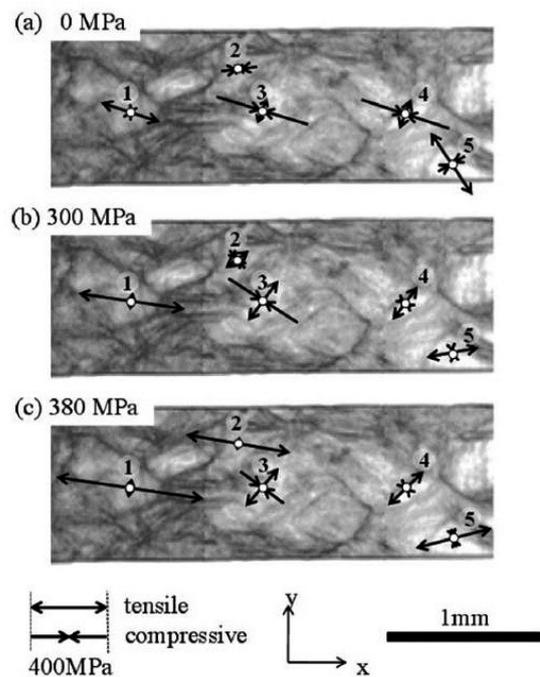


図9 引張外力を印可した加工度20%の冷間加工を施したSUS316試験片のEXDM測定結果<sup>6)</sup>。イメージはGILPによって可視化した結晶粒界画像で濃いコントラストの分布が結晶粒界の形状を示す。外力の印可方向はイメージに対し水平方向(x方向)。(a)は外力印可前(0 MPa)、(b)は弾性限界の300 MPa、(c)は0.1%塑性変形相当応力の380 MPa印可した状態での結果。白丸が白色X線マイクロビームの照射位置で、照射位置に示した矢印はEXDMの測定結果から求めた内部応力の応力テンソルの主軸応力を示している。矢印の大きさは応力の大きさ、向きは主軸方向を示しており、外向き矢印は引張応力、内向き矢印は圧縮応力を意味する。

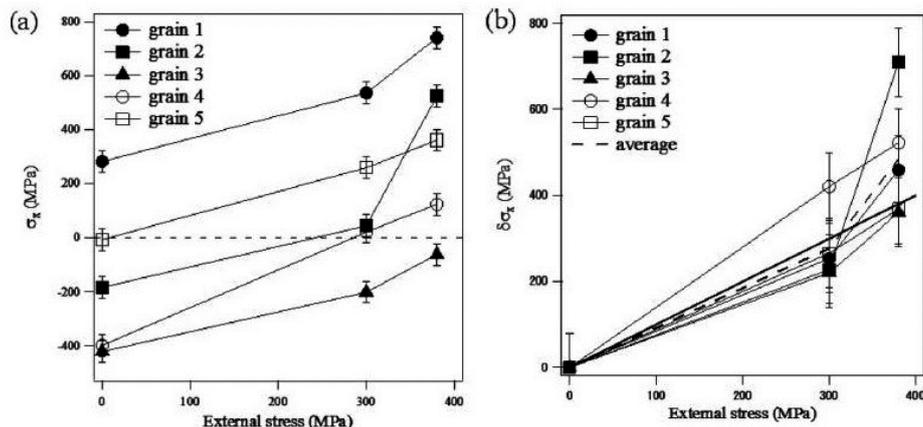


図10 引張外力を印可した加工度20%の冷間加工を施したSUS316試験片のEXDM測定結果から求めた、各照射位置に発生している内部応力の引張外力方向の応力テンソル成分  $\sigma_x$  の引張外力依存性 (a) と、引張外力無印可状態の内部応力 (残留応力) に対する  $\sigma_x$  の引張外力印可による増加分  $\delta\sigma_x$  の引張外力依存性 (b) <sup>9)</sup>。

る  $\sigma_x$  の増加分  $\delta\sigma_x$  の引張外力依存性を示したのが図10 (b) である。照射位置4 (grain 4) に注目して見るとほぼ引張外力に比例して  $\delta\sigma_x$  が増加しているのに対し、他の照射位置について見ると弾性限界の300 MPaまではほぼ様な  $\delta\sigma_x$  の増加を示しているが、0.1%塑性変形相当応力の380 MPaまで印可すると、 $\delta\sigma_x$  の増加は照射位置によって大きく異なる傾向を示している。このことは、多結晶組織内で不均一な応力分配が生じていることを意味する。この原因について、弾性限界を超えると  $\delta\sigma_x$  の増加が不均一になる傾向 (照射位置4を除いて) を考えると、局所的な塑性変形の発生がこの不均一な応力分配に影響を及ぼしていることが推察される。

このように、放射光の高輝度白色X線を活用したEXDM及びGILP技術を用いた微小部測定によって、鉄鋼材の変形過程における不均一な内部応力の発生及びその変化を定量的に評価することが可能である。現在、さらにこれらの技術を応用して、当初の目的であるステンレス鋼材中の結晶粒界における内部応力集中の有無の検討を進めている。

## 4 まとめ

上記の二つの事例で紹介したように、X線回折が得意とする材料の構造情報の定量評価を、放射光応用により、「反応中の時間変化」や「局所的な空間分布」の評価にまで応用対象を広げることが可能となる。今回ご紹介した事例及び測定技術開発は一般の研究者がユーザーとして利用できるSPring-8の共同利用ビームラインで実施されたものである。ご興味を持たれた読者はビームラインスタッフにご相談ください<sup>9)</sup>。

## 参考文献

- 1) A.Taniyama, M.Arai, T.Takayama and M.Sato : Mater. Trans., 45 (2004), 2326.
- 2) M.Yonemura, T.Osuki, H.Terasaki, Y.Komizo, M.Sato and H.Toyokawa : Mater. Trans., 47 (2006), 2292.
- 3) P.Kraft, A.Bergamaschi, Ch.Broennimann, R.Dinapoli, E.F.Eikenberry, B.Henrich, I.Johnson, A.Mozzanica, C.M.Schleppütz, P.R.Willmott and B.Schmitt : J. Synchrotron Rad., 16 (2009), 368.
- 4) H.Toyokawa, Ch.Broennimann, E.F.Eikenberry, B.Henrich, M.Kawase, M.Kobas, P.Kraft, M.Sato, B.Schmitt, M.Suzuki, H.Tanida and T.Uruga : Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A, 623 (2010), 204.
- 5) DECTRIS社ホームページ, URL : <https://www.dectris.com/>
- 6) K.Kajiwara, M.Sato, T.Hashimoto, T.Yamada, T.Terachi, T.Fukumura and K.Arioka : ISIJ Int., 53 (2013), 165.
- 7) K.Arioka, T.Yamada, T.Terachi and G.Chiba : Corrosion, 62 (2006), 568.
- 8) K.Kajiwara, M.Sato, T.Hashimoto, I.Hirosawa, T.Yamada, T.Terachi, T.Fukumura and K.Arioka : Phys. Status Solidi A, 206 (2009), 1838.
- 9) (公財) 高輝度光科学研究センター産業利用推進室ホームページ, URL : <http://support.spring8.or.jp/>

(2017年3月15日受付)