X 線および中性子線回折 (その 1)

村上 雄*・高橋 恒夫*

X-ray and neutron diffraction (Part 1)

Takeshi MURAKAMI* and Tsuneo TAKAHASHI*

1. はじめに

表 1 は、本誌に掲載されたアルミニウムに関する研究論文のうち、X線を測定手段としているものを、方法および目的別に分類した結果を示す。Cは回折強度を計数管によって検出していること、またアルファベットの小文字はフィルムによる検出を示す。年を追うごとに計数管の使用例が増えているが、写真撮影によらなければならない測定法もある。平板フィルムを用いるいわゆるピンホール写真は、結晶粒度、ひずみ、方向性などを端的に知ることができるため初期には頻繁に用いられた。集合組織の測定にも、初期にはピンホール写真を何枚も撮る非常に根気の必要な研究が行われた。母相中の晶析物、析出物あるいは腐食生成物、反応生成物の同定には、ディフラクトメータによる測定が非常に多く行われている。表 1 には表されていないが、最近では、コンピュータ制御によるデータの収集および解析が行われ、写真による測定も位置検出型計数器にとつかわられようとしている。

また、現在では、冷却水を流し、電源スイッチを入れれば密閉型X線管球より手軽にX線を発生させることができるが、以前は発生させることだけでも困難なことであつたことが伝えられている¹⁾。にもかかわらず、金属学の研究手段としてのX線は、非常に有力で早くから利用され多くの知見が得られていることはいままでもない。したがって、この分野に関する成書^{2)~6)}も多く、理論および実際の実験技術に関する情報を繰り返して述べる必要はないと思われる。そこで本講では、特にアルミニウムおよびその合金の研究へのX線の応用という点に焦点をあて、いくつかの問題点について述べてみたい。

2. Laue 写真

Laue 写真の撮影法については、時効生成物の検出を目的とした研究論文⁶⁾以外では、現在ではあまり詳しく

述べられないのが普通である。単結晶の方位測定に関しては最も正確で確実な方法である。

透過 Laue 法の利点は、背面法と異なりチャートを使用しなくても比較的簡便な計算で方位が求まること、したがってフィルムと試料間の距離は任意でよいこと、ステレオ投影上での検出した斑点の極のプロットは、Wulff ネットの外側を使うため、背面法より正確であること、蛍光X線を試料のアルミニウム自体が吸収して比較的コントラストの良好な写真が得られること、室温での格子振動まで捉えられること、変形による asterism の解析が容易であることなどである。反対に欠点は、1 mm 程度の厚さの試料では、試料—フィルム間距離に誤差を生じ易いので厚さが限定されることである。

背面 Laue 法による単結晶の方位の決定は Greninger チャートによる解析によつて行われ、市販のチャートはフィルム—試料間距離 30あるいは 50 mm である。Greninger チャートを使おうとする限り、フィルム—試料間距離を 30あるいは 50 mm にしなければならないのが背面 Laue 法の使いにくさであつて、利点は試料厚の制限を受けないことである。蛍光X線によるいわゆるカブリは、アルミニウム箔をフィルムと試料間に置くことで解決される。

背面あるいは透過法のいずれを用いるにしても、フィルム面と単結晶面が平行となる試料保持台が必要である。現在わが国では、結晶の対称性を調べるための 3 軸ゴニオメータが市販されている。しかし短冊状あるいは丸棒状単結晶試料の試料軸に対する結晶軸の相対方位を決定するための試料保持台は市販されていない。各自自作し、格子定数のわかつたレファレンス物質（たとえば純アルミニウム粉末）を用いて、フィルム—試料間距離の補正値を求めておく必要がある。試料保持台には、X線ビームの通過する位置を印し、フィルムに平行な方向への試料微動装置をつけておくと便利である。

放電加工あるいは、機械的切断によつて試料にひずみ

* 東京工業大学工学部(東京都)。Tokyo Institute of Technology (Tokyo)。

4

表1 本誌に発表された論文のうちX線を使った研究の目的および方法別分類

巻数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
再結晶および加工ひずみの判定	3t d	2t d	t d	t d	3t d	6t d	5t d	8t 2d	4t d	4t C	2t C	t C	2t C	2t C	2t C	2t C	t C	t C	t C	t C	t C	2t C	t C	2t C	2t C	2t C	2t C	2t C	2t C	2t C	2t C
格子定数						C				d	C						C				C			3d	2d						
Laue 写真							t	t	t	2t	b									t	b				t	2t	t	2t	t	2t	t
集合組織	tb	tb															4C	C	2C	3C	5C	C			C	6C	3C	4C			
第2相, 反応生成物の同定							4C	2C	2C	C	3C	4C	7C	C	2C	2C	C	2C	2C	3C	4C	5C	2C	2C	3C	4C	3C	4C	3C	4C	3C
小角散乱							d	d		d																					
X線透過検査	2x	x						3x								x															
残留応力																															
その他																															

t および b は平板フィルムによる透過および背面ピンホール写真, d は Debye-Scherrer 写真, x は X 線透過検査, r は回転結晶法, l は Lang 法による X 線トポグラフィ, C は計数管による測定, 数字は論文の数を示す。

図1 面心立方晶金属の Laue 写真にあらわれる主な面指数および面間角度を示すステレオ三角形

が導入された場合は、化学腐食と Laue 写真の撮影を繰り返して、asterism が消失することを確認する必要がある。化学腐食によって試料面の凹凸が激しくなると斑点の形状に影響を及ぼす⁷⁾ので注意が必要である。

同一フィルム上に2つ以上の方位の Laue 図形が記録されている場合は、まず斑点の形状によつて方位を区別した後、方位解析を行う。

たとえば、(100)面のような低指数面がフィルムに平行な場合は、フィルム中心に近い晶帯軸以外の低指数の晶帯軸がみつけない。このようなときは、個々の Laue 斑点の指数付けが必要である。このとき標準投影図と面角の表を見比べて指数付けするのは面倒であるので、たとえば面心立方晶金属の場合では図1のような Laue 図形にあらわれる主な指数のみを記した投影図に直接角度を記入した図を手許において実測の値と比べると便利である。

3. 粉末法 (Debye-Scherrer 法) とディフラクトメータ法

種々のアルミニウム合金の格子定数は Pearson⁸⁾ によつて集録されている。これらの値のほとんどは Debye-Scherrer 写真によつて決定された。ディフラクトメータによる格子定数の精密測定については古くから研究されているが、 $2\theta=180^\circ$ (θ は Bragg 角) への外挿関数は、未だ確立されていない模様である。しかし、粉末法における試料作成の煩雑さ、撮影時間などを考えると、ディフラクトメータによる格子定数の測定には魅力を感じず。絶対値でなく相対値あるいは格子定数が変化する条件を知りたい場合には、Bragg 角を大きくした特定の回

折線 (Fe の K_α 線の場合 $2\theta=146^\circ$) の変化に注目する⁹⁾か、あるいは試料表面にレファレンス物質をまぶして測定することによつて実験条件による格子定数の変化を捉えることができる。

ディフラクトメータによる晶出物あるいは析出物の同定は、母相とともに分析する場合と抽出物について行われる場合がある。前者の場合、母相の集合組織の影響を考慮すること、第二相の量が多いこと、回転対陰極などの強力な X 線源を使うことなどが実験成功の鍵である。後者の場合は、電解抽出法¹¹⁾、よう素-メタノール溶液法¹²⁾¹³⁾、水酸化ナトリウム溶液¹⁴⁾による方法などが試みられている。回折図形が得られた後の問題、すなわち同定については ASTM カードが完備している物質については問題ないが、たとえば Al_3Fe のように古い実験によるデータが記載されている¹⁵⁾場合もあるので注意を要する。

ディフラクトメータは、表1に示すように、通常は物質の同定に使われることが最も多いが、この他結晶構造解析用ゴニオメータおよび極点図作成用ゴニオメータはディフラクトメータ上に設置されて使用される。

最近では、結晶構造解析用の4軸型自動回折計が普及し、回折強度の測定が自動化されている。また、多くの人々に開発された構造解析用プログラムは、磁気テープを介して国際的に共同利用されている。したがって、従来の写真法あるいは手動による測定より解析の能率は格段に上がり、各種の金属間化合物の構造解析に利用され始めている¹⁶⁾。しかし、単結晶試料の準備以外に、あらかじめ Laue 写真による対称性の調査、Weissenberg 写真の撮影などの実験が必要なことは従来と変わらない。

X 線カメラやディフラクトメータを実験の最初に X 線発生装置の台の上で最適位置に設置することは憶劫であるが、後の実験をスムーズに進めるためには大切な作業である。いきなり X 線を蛍光板にあて位置をさがすことは得策ではない。シャッターを開ける前に取り入れ方向や水平度を点検する。通常の密閉管の場合、対陰極上への電子の照射面積は約 $1\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ である。これを見かけの焦点点 $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ あるいは線焦点 $0.1\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ として使用するときは、対陰極面から約 5.7° の角度で、X 線をコリメータあるいはスリットに取り入れる必要がある。したがって、カメラに角度スケールがついていない場合は、スケールを自作して取り入れ方向をセットする。Barrett¹⁷⁾によれば赤色光で眼を慣してから蛍光を見ると見易いといわれている。室内を十分に暗くし、手許に懐中電灯などを用意して、X 線の漏洩に注意しながら作業を進める。

4

4. 集合組織の測定

集合組織の測定法については、これまでにいくつかの解説および報告が^{18)~26)}なされているが、本講では特にアルミニウムの正極点図に重点をおいて詳しく述べたい。

4.1 反射法

図2はSchulz²⁷⁾による反射法のとときの圧延板試料、X線源および計数管の相対的な関係を示す。圧延板試料を投影面にして、半径がディフラクトメータの半径に等しいステレオ投影参考球の半球部分を立体的に示してある。 θ はBragg角、 ϕ は参考球上の位置をあらわす方位角である。図2では、アルミニウム板中の立方体方位の一つの $\{111\}$ 極の回折強度をCuの K_α 線で測定している位置を示し、 $\theta=19^\circ$ 、 $\phi=55^\circ$ である。点線で描かれている円板は、この $\{111\}$ 面をあらわし、その極の位置を示す円周角は、通常 β であらわし、圧延面法線方向のまわりに反射計方向に、圧延横方向を基準にすると $\beta=315^\circ$ である。X線源、投影球の中心、計数管および $\{111\}$ 極は同一平面上にあり、この面と圧延面は $(90-\phi)^\circ$ をなす。X線源には焦点を用い、さらに試料の前面に ϕ 角回転軸に平行なスリット（水平スリット）を置き、圧延面には線状のX線があたるようにする。X線入射方向および回折方向の相対的な配置、すなわち $\{111\}$ 面の回折条件を変えることなく参考球上を走査することによって、圧延板試料中にある他の $\{111\}$ 面の回折強度が測定される。実際には、このようなことは難しいので、X線源および計数管を固定し、試料を動かす。 ϕ と β の変化は、圧延面法線方向を中心とする同心円状に走査する場合と、 ϕ と β を連続的に変えてらせん状に走査する場合がある。

図2 Schulzの反射法におけるX線源、計数管および圧延板試料の相対的な関係を示す立体的模式図

合がある。測定方式も、レートメータを用いる場合や定時計数法によることもある。

Schulzの反射法によつてカバーできる領域は、 ϕ が最大約 80° の領域に限られる。理由は焦点ずれ（defocussing）による。すなわち、図2で厳密には、圧延板試料と点線で描かれた $\{111\}$ 面の交線上のみで回折条件（いわゆる集中条件）が満たされているので、この交線からはずれた位置にあたつたX線は、回折条件を満たさず、計数管にとどかなくなる場合があるためである。

Chernockらは²⁸⁾、PbS粉末のランダム試料を用いて defocussing に及ぼす分光条件の影響を調べており、受光スリット幅を大きくするか、水平スリット幅を小さくすると defocussing による強度低下は小さくなることを報告している。受光スリット幅を大きくすると 2θ の分解能が下がるが、立方晶金属の集合組織測定においては、回折線の位置は十分離れているので問題はない²⁹⁾。しかし、水平スリットに当るX線による影響を避けなければならないので、しゃへい板を置く場合もある²⁵⁾。

ϕ 角の増大に伴う defocussing による強度低下は、使用するディフラクトメータの半径、X線管球のセットの状態、その他各種スリット幅に大きく影響されるので、これら各条件に変動があつたと思われるときは、ランダム試料を用いて defocussing の補正のための測定をしない必要がある。

反射法には、Fieldらによつて考案された方法³⁰⁾もある。この方法には、入射X線に対する ϕ 回転軸の配置が、次に述べる透過法と同じであり、透過法と併用して完全極点図を測定するとき同じ試料保持台が使用できるため、完全極点図測定の自動化が容易であるという利点がある。しかし、この方法のみではSchulzによる反射法より広い領域を走査できないこと、吸収補正を必要とすることなどの欠点があるため、あまり一般化していないようである。

4.2 透過法

図3にDeckerら³⁰⁾による透過法の配置図を示す。ディフラクトメータ軸Aのまわりの板状試料の回転を図3で反時計方向を正方向、時計方向を負方向として α 角を定義する。 $\alpha=0^\circ$ のときは、板面は入射方向と出射方向を2等分し、板面に垂直でディフラクトメータ軸Aに平行な格子面で回折が起こる。したがつて、 $\alpha=0^\circ$ で板面法線のまわりの回転を与えることによって、極点図円周部の極密度分布の測定ができる。極点図円周より内部の極密度は、ある α 角度回転させた後板面法線方向のまわりに β 回転を与え、同心円状に走査あるいは α と β を同時に回転させてらせん状に走査して測定される。図4

図3 透過法におけるX線源、計数管および試料の配置

図4 透過法におけるX線源、計数管および圧延板試料の相対的關係を示す立体的模式図

に、図2と同様の条件で描いた立体的な図を示す。透過法では、線焦点が使われる。

試料がAのまわりに回転されると、 α 回転角によって試料中を進むX線の距離が変化するので、各 α 角について吸収補正を行わなければならない。一般に使用される補正式は、線吸収係数を μ 、試料の厚さを t 、 $\alpha=0$ でのX線強度を I_0 、 α 回転後のX線強度を I_α とすると

$$I_0/I_\alpha = \frac{\mu t}{\cos \theta} \exp(-\mu t / \cos \theta) \times \frac{[\cos(\theta \pm \alpha) / \cos(\theta \mp \alpha)] - 1}{\exp[-\mu t / \cos(\theta \pm \alpha)] - \exp[-\mu t / \cos(\theta \mp \alpha)]} \quad (1)$$

である³⁰⁾。

図5は、アルミニウムの{111}、{100}、{110}極点図をCuのK α 線を使用して、厚さ0.1 mmの試料で測定

図5 透過法における α 回転に対する回折強度の変化

すると、(1)式によつて計算した α 角に対する I_0/I_α 値の変化を示す。 α 角が正の領域では、吸収による強度変化がわずかであるので吸収補正は不要と思われる。しかし実際にランダム試料を用いて吸収補正した後は、すべての α 角で I_0 と同じでなければならないにもかかわらず、このことは α が -50° から 20° の範囲でしかあてはまらず、残りの範囲での補正値は I_0 より低い値を示すことが知られている³⁰⁾。したがって通常は $-50^\circ < \alpha < 0^\circ$ の範囲を測定する。図5によると、厚さ0.1 mmでは{110}極点図の -30° 以下で I_0/I_α の変化が大きく誤差の原因となるので、3種類の極点図を同一試料で測定するためにはもう少し厚めの試料が適していることがわかる。なお、後述する強度最大の厚さ0.07 mmでは I_0/I_α の値の変化がさらに大きくなる。

μt の値は、試料の厚さおよび組成がわかっているれば計算できるが、実際には次式によつて μt を実測する³⁰⁾。

$$I = I_0 \exp(-\mu t) \quad (2)$$

ここで I_0 は、たとえばい素単結晶の特定面からの回折強度である。次に計数管の前に μt を求めたい試料をおき、吸収によつて減少した強度が I である。実際には、試料の厚さが均等ではないので、X線束をさえぎる試料の場所を変えて測定し平均値を求める。単結晶を使うのはバックグラウンドの影響を少なくするためである。

4.3 完全極点図を得るための一方法

極点図を作成するための手順は、得ようとする極点図の種類(完全か不完全か)、個数(格子面指数の種類)、ランダム試料の有無などによつて、試料の最適厚さ、使用するターゲットなどが異なり、簡単に述べることは困

4

難である。そこで、ここでは、ランダム試料があつて、透過法および Schulz の反射法を併用し、アルミニウムの {111} 完全極点図を求めるときの問題点について述べる。

1) 試料の厚さ

Schulz の反射法では、吸収補正が不要なことは試料の厚さが無限であることを仮定しているの、表面を電解研磨あるいは化学腐食によつて滑らかにすれば、厚さの制限は試料保持台に取り付け可能かどうかということだけになる。完全極点図を得たいときは、透過法と反射法のそれぞれに別の試料を用意するのも一つの方法であるが、極点図測定後試料の加工方向（たとえば圧延方向）を合せることが難しいことと、不均一な集合組織の場合、両方法で求まる重複領域での不一致の原因の一つとなるので、同一試料で測定することが多い。このときの許容される最小厚さは、無限に厚い試料を使うときに対して許される誤差が 1% 以下と設定すると、次の関係²⁰⁾となり

$$\exp(-2 \mu t / \sin \theta) < 0.01 \quad (3)$$

Cu の K_{α} 線でアルミニウムの {111} 極点図を測定する場合は、最小厚さ 57 μm となり、実際には 0.1 mm 程度の厚さが普通であるので、両方法に同一試料を用いてさしつかえないことがわかる。

両方法を併用する場合の最適厚さは、試料の扱い易さ、透過法において最大強度を示す厚さ、および吸収補正を(1)式によつて行うときの I_0/I_{α} の変化が基準となる。図 6 は^{19), 20)}、 $\alpha = 0^\circ$ における回折強度の試料厚さによる変化を示す。Cu の K_{α} 線でアルミニウムの {111} 極点図を作成しようとする、最大値を示す試料厚さは 0.07 mm となる。特に完全に焼なましたアルミニウムでは、高純度はハンドリングによつて曲がり易いので、0.1 mm 程度が適当な厚さである²²⁾。

図 6 $\alpha = 0^\circ$ における回折強度 I_0 の試料厚さによる変化^{19), 20)}

Mo の K_{α} 線に対するアルミニウムの線吸収係数 (14.3 cm^{-1}) は CuK_{α} 線 (131.5 cm^{-1}) より小さい。Mo の K_{α} 線で {110} 極点図を測定するとすると図 6 における最適厚さは 0.68 mm になる。したがつて CuK_{α} 線の場合より大分厚くても良いことになるが、この程度の厚さのアルミニウムの圧延板においては、表面と中心層の差が無視できない程度であるので、重複領域の不一致の原因になると思われる。

透過法においては、 α 回転角が大きいとき吸収による強度低下が非常に大きいので、不均一な厚さの場合は誤差が大きくなる。 $\alpha = 0^\circ$ のときの誤差を考えると、吸収係数として $A = I/I_0$ とすると(2)式より

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{\Delta t}{t} \cdot \mu \cdot t \quad (4)$$

(4)式は²⁶⁾、 μt が大きいほど、試料の厚さの精度が必要なことを意味する。 CuK_{α} 線で 0.074 mm 厚さのアルミニウムの場合 $\mu t \approx 1$ となるので、A に 10% の精度が要求される時、 t の 10% の精度は 7.4 μm になる。

厚板および押出型材の場合、旋盤あるいはフライス盤などにより試料採取の段階から、均一厚さを得るように注意しなければならない。著者らの経験では、工業用純アルミニウムで 0.7 mm 程度まで機械加工を行い、残りを水酸化ナトリウム水溶液 (5 重量%) で約 10 時間化学腐食することにより 0.1 mm 台の試料を、組織をそこなく得ることができる。図 7 は、1 時間ごとに腐食生成物を除去して、厚さを測定した結果を示す。表面が平滑であるという点では電解研磨の方が望ましいが、化学腐食では板厚をコントロールし易い利点がある。化学腐食中に試料の位置を変えると、比較的均一な厚さになる。試料名、圧延方向などのマーキングが必要な場合は、化学腐食の前に軽くポンチを打つておけば、0.1 mm 程度になつても消えずに残っている。

図 7 A1100 O 材を 5 重量%の NaOH 水溶液中で常温で化学腐食したときの板厚の変化

2) バックグラウンド

バックグラウンドは、主に試料からの蛍光X線および連続X線による他の格子面による回折成分に起因する。したがって、まず波高分析器や計数管電圧の調整など、計数記録装置の調整が重要である。バックグラウンドは一般には、集合組織測定に使う回折線の両側の部分の強度の平均値を求めて決める^{20), 22), 31), 32)} α 角度 (反射法では ϕ 角度) がかわるとバックグラウンド値も変化するので、厳密には反射法および透過法のそれぞれの配置で、各回転角ごとに測定すべきである。しかし、この操作は煩雑であるので、便宜的な方法として透過法と反射法の重複領域で最低強度を示す位置に試料を固定して、 $2\theta \pm 2^\circ$ の点でバックグラウンドを測定し、平均値をそれぞれの方法に対する値として用いる場合^{25), 33)}もある。

3) ランダム試料

反射法における defocussing の補正、透過法における吸収補正、および回折強度の標準レベルの決定には、測定しようとする試料と同じ組成の完全にランダムな方位分布をもつランダム試料が必要である。また、アルミニウム板の{111}極点図を作成しようとして最初に 2θ を測定するとき、板面に平行な{111}面の回折量は極くわずかなため検出に苦勞するが、このようなときランダム試料があると便利である。ASTM 規格³²⁾では、ひずみや方向性をもたない粉末を等方的圧縮によってプレスし焼結することを推奨しているが、アルミニウムについての詳細なランダム試料作成例は報告されていない。

アルミニウム粉末を接着剤で固定した試料では、充填率が不十分である。そこで、完全なランダム試料ではないが、著者らが作成した反射法用試料について述べてみたい。A1100材を鉄やすりで粉末とし、磁石を用いて鉄粉を除き、ふるい (No. 48) を通して粗い粒子を除く。その後、内径30 mm の工具鋼製コンテナ中で 500°C で 1 ton/cm^2 の圧力で30分熱間圧縮を行った。圧縮方向に垂直および平行な断面にX線ビームをあて撮影した背面ピンホール写真では、優先方位は認められない。圧縮方向に垂直な面でディフラクトメータによって測定した回折線の強度をASTM カードの純アルミニウムの強度と比較して表2に示す。また、同じ断面での組織を写真1に示す。白い線は粉末粒子の境界である。密度は 2.69 g/cm^3 で充填率は十分な結果が得られたが、圧縮方向に平行な断面では、押しつぶされてやや偏平になった粒子も認められた。

透過法用のランダム試料は、組成および厚さが同一で方位がランダムであることが条件である。したがって、その作成は非常に難しい。旧 ASTM 規格では、集合組

表2 ディフラクトメータによって測定したランダム試料の相対強度

hkl	ランダム試料	ASTM カード No. 4-787
111	100	100
200	48	47
220	18	22
311	20	24
222	5	7
400	3	2
331	8	8
420	7	8
422	10	8

写真1 1100の粉末を熱間圧縮したときの光顕組織。矢印は粉末粒子の境界を示す。

織を測定しようとする試料と同じ厚さでない試料しかないときの方法などについて述べているが、1977年改定後は³²⁾、透過法では μt を実測し、Decker らの補正式((1)式)によるのがよいとしている。

4) 透過法と反射法の間の換算

それぞれの方法で測定された回折強度およびランダム試料の回折強度からバックグラウンド値を差し引き、ランダム強度の何倍かを示す値を極点図にプロットすると^{20), 26)} 2枚の不完全極点図が得られる。これを重ねると重複する範囲があり、理想的には一致するはずである。しかし、通常は、いずれかの強度に定数をかけ換算し合致させる。吸収補正が施されていて、ランダム試料の得られにくい透過法よりは、反射法の方がより正確であると考えられ、透過法の強度を反射法の強度に換算する場合が多い。

Bunge²⁶⁾によれば、換算率は重複領域で*

* 方位角を ASTM 規格に従い図2では ϕ 、図4では $-\alpha$ と定義したが、以下では図4における正負を無視して、 $-\alpha$ を α とおきかえて、極点図上の位置を (α, β) で表すこととする。

4

$$\iint [I_r(\alpha, \beta) - aI_t(\alpha, \beta)]^2 \sin \alpha \, d\alpha d\beta \quad (3)$$

を最小にする a であり

$$a = \frac{\iint I_t \cdot I_r \sin \alpha \, d\alpha d\beta}{\iint [I_t]^2 \sin \alpha \, d\alpha d\beta} \quad (6)$$

あるいはより簡潔に

$$a = \iint \frac{I_r}{I_t} \sin \alpha \, d\alpha d\beta \quad (7)$$

となる。ここで添字 r と t はそれぞれ反射法および透過法を示す。

このような最小二乗法による換算を可能にするには、試料は次のような条件を満たすことが必要である。まずアルミニウムの焼なまし板の{111}極点図における立方体集合組織のように、重複領域に高いピークがあることである。次に、板状試料の板厚方向での方位の分布が均一であることである^{30), 31)}。比較的結晶粒径の大きな焼なまし板では、反射法と透過法で測定した同一 α 角での強度が大きく異なる場合がしばしば経験されるが、このようなときの換算は不可能である。銅の再結晶板の換算率から推定される誤差は約10%と見積もられている³⁵⁾。集合組織が均一であるとすると、このような誤差の原因は、ランダム試料に起因することと、反射法と透過法のときのX線照射面積の差異な²⁶⁾とと考えられる。

4.4 完全極点図を得るための他の方法

完全極点図を作成するためには、反射法のためのランダム試料および透過法用の試料と同じ厚さのランダム試料が必要である。しかし、実際にはランダム試料の充填率、方位のランダムさ、透過法用ランダム試料の厚さの不均一さおよび集合組織を測定したい試料の厚さとの不一致³¹⁾など、理想的な状態との間に各種のずれが生ずるので、これを補うために種々の方法が考え出されている。

まず、透過法を避け、試料形状を変えることにより反射法のみで完全極点図を測定する方法が種々採用されている。Jetter ら³⁶⁾は、アルミニウムの押出棒から支持棒付きの球状試料を切り出し、電解研磨後、球表面における回折強度の測定によつて $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$ 2重繊維組織を決定している。Norton は³⁷⁾、圧延板の面内の6方向で圧延面に平行な円柱状試料を切り出し、円柱表面での回折強度の測定によつて完全極点図を作成している。これらの2方法は、集合組織が比較的均一な厚板に適していると思われる。

圧延板を束ねて、圧延面以外に種々の断面を出させ、反射法によつて測定した極点図の合成によつても完全極

点図を作成できる。断面の法線が、圧延方向、横方向、および板面法線のいずれとも54.7°をなす試料では、一回の反射法で完全極点図が得られる。このような、いわゆる Composite sample 作成のための治具^{38)~40)}あるいは積層方法²⁹⁾が考案されている。この方法でも、板厚方向の集合組織分布が不均一な場合は無視されているが、逆に板厚全体に分布する平均的集合組織を捉えるのに都合が良い。しかし、板を束ねる方法（圧延方向をそろえること、接着剤を使うときはバックグラウンド）および断面研磨のときの加工ひずみの除去に注意しなければならない。

完全極点図が得られた後、ステレオ球全面にわたつて積分した数値で強度を規格化する。ランダム強度 I は

$$\bar{I} = \frac{\int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} I(\alpha, \beta) \cos \alpha \, d\alpha d\beta}{\int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \cos \alpha \, d\alpha d\beta} \quad (8)$$

ここで、 $I(\alpha, \beta)$ は角度位置 (α, β) で測定された強度あるいはランダム試料の倍数で表示された強度である^{32), 41)}。極密度 $P(\alpha, \beta)$ を

$$P(\alpha, \beta) = I(\alpha, \beta) / \bar{I} \quad (9)$$

で示せばランダム試料は不要になるわけである⁴¹⁾。ランダム試料は、強度の規格化には不要であるが、反射法における defocussing の補正には必要である。したがって、ランダム試料を用いないときは、スリット幅について考慮し、defocussing を極力少なくする工夫が必要と思われる。

Bunge²⁶⁾によつて詳細に考察されているように、X線が照射される試料面上の形状、振動幅、振動機構が β 回転機構の内側あるいは外側にあるかの差異、振動中の試料の速度などは、集合組織が場所的に不均一な場合、無視できない影響を及ぼす。したがって、手持ちの集合組織測定用ゴニオメータの運動機構をあらかじめ検討しておくことは重要である。ディフラクトメータの半径、スリット幅、 2θ 、 α の各値より計算も可能であるが、黒紙にX線用フィルムをつつみ、試料ホルダーに固定し、X線の強度を下げて照射面積の形状を知っておくこともできる。

また、同じく Bunge²⁶⁾によれば、発散スリットの開き角、ディフラクトメータの半径、 2θ 、水平スリットの幅、 α および β 走査角度のきざみによつて決まる角分解能 (angular resolving power) が、集合組織解析の素データとしての極点図の定量性を左右する。以上のことを考慮すると、ASTM では集合組織の測定法が規格化されているものの、現段階では厳密な規格化は困難と思われる。しかし、素データの測定法が端的に表現できる

ような、あるいは比較を可能ならしめるような、スリットや各角度の名称の統一はぜひ必要であるというのが著者らの私見である。

4.5 中性子回折による集合組織の測定²⁶⁾

中性子回折による集合組織の一番の利点は、X線に比べ吸収係数が小さいということである。試料がアルミニウムの場合特に顕著で、CuK α 線で透過能が0.076 mmとすると、モノクロメータによつて単色化した波長1.8 Åの中性子線では58 cmになる。球状試料を使えば、球の全体積で回折が起こり吸収補正は不要である。しかし、現在までのところ、鉄、銅、ニッケルなどの金属では測定例はあるが、アルミニウムについては知られていない。

5. おわりに

著者らの経験した範囲内についてのみの記述になつてしまつたが、他*については各種実験書を参考にされた^{21)~25)}。集合組織の測定法という点では、反転極点図や3次元極点図にも触れるべきであるが、基本となる正極点図の作成についての記述にとどめた。正極点図の測定は、現在では自動測定が一般化しているが、試料作成やスリットへの配慮が重要なことは以前と変つていない。実験に用いるスリットなどは、つい測定装置の使用説明書に頼りがちになるが、アルミニウムを含む各種金属の集合組織の測定に際してのより詳しい考察および注意が述べられている文献²⁴⁾および²⁵⁾を参照されたい。吸収補正が不要で最も広く用いられる Schulz の反射法でも考慮すべき点が多々あることがわかる。

参 考 文 献

- 1) たとえば村上陽太郎：理学電機ジャーナル，**13** (1982)，1.
- 2) 仁田勇監修「X線結晶学(上，下)」，丸善(1959)
- 3) A. Guinier: *Theorie et Technique de la Radiocristallographie*, Dunod, (1960), 邦訳「X線結晶学の理論と実際」高良和武，細谷資明，土井健治，新関暢一訳，理学電機図書出版社
- 4) M. L. Hammond, D. J. Rowcliffe: *Techniques of Metals Research Vol. 2, Part 2*, ed. R. F. Bunshah, Interscience Publishers (1969), 673.
- 5) B. D. Cullity: *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed., Addison-Wesley Pub. Co. (1978), 邦訳「X線回折要論」松村源太郎訳，アグネ (1980)。4) および 5) にX線回折の著書がリストアップされている。
- 6) 村上陽太郎，河野修：軽金属，**10**，No. 2 (1960)，11.
- 7) 小原嗣朗：軽金属，**10**，No. 6 (1960)，10.
- 8) W. B. Pearson: *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon press (1958); Vol. 2 (1967).
- 9) 鈴木寿，菅野幹宏，福永和義：軽金属，**22** (1972)，559.
- 10) 村上陽太郎，森邦彦：軽金属，**18** (1968)，339.
- 11) 増山章一郎，新井浩三，河辺彰：軽金属，**23** (1973)，487.
- 12) O. Werner: *Z. anal. Chem.*, **121** (1941)，385.
- 13) 浅見重則，田中考一，秀野晃：軽金属，**28** (1978)，321.
- 14) 森棟，早漱，新宮，小林，尾崎：軽金属，**26** (1976)，320.
- 15) 伊藤邦夫：軽金属，**29** (1979)，246.
- 16) 高橋，村上，後藤：軽金属学会第58回春期大会講演概要 (1980. 5)，49.
- 17) C. S. Barrett: *Structure of Metals 2nd ed.*, McGraw-Hill, (1952)，88.
- 18) A. H. Geisler: *Modern Research Techniques in Physical Metallurgy*, ASM, (1953)，131.
- 19) F. Haessner: *Metall*, **12** (1958)，89, 1094.
- 20) G. Wassermann, J. Grewen: *Texturen metallischer Werkstoffe*, 2. Aufl. (1962) Springer-Verlag.
- 21) 長島晋一：日本金属学会会報，**4** (1965)，3.
- 22) 小原嗣朗：集合組織の測定法および表示法に関する討論会予稿，日本金属学会 (1969)，1.
- 23) 武智弘，松尾宗次，谷誠一郎：「X線材料強度学」基礎編，実験法編，日本材料学会編，養賢堂 (1973)，272.
- 24) 長島晋一，速水哲博，松尾宗次，小原嗣朗：「鉄鋼薄板の再結晶及び集合組織」鉄鋼基礎共同研究会，日本鉄鋼協会，(1974)，175.
- 25) 小原嗣朗：日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会，第10回再結晶部会提出資料，「正極点図測定法について」，(1975)。
- 26) H. J. Bunge: *Quantitative Texture Analysis*, ed. H. J. Bunge, C. Esling, DGM (1981)，85.
- 27) L. G. Schulz: *J. Appl. Phys.*, **20** (1949)，1030.
- 28) W. P. Chernock, P. A. Beck: *J. Appl. Phys.*, **23** (1952)，341.
- 29) M. Field, M. E. Merchant: *J. Appl. Phys.*, **20** (1949)，741.
- 30) B. F. Decker, E. T. Asp, D. Harker: *J. Appl. Phys.*, **19** (1948)，388.
- 31) J. B. Newkirk, L. Bruce: *J. Appl. Phys.*, **29** (1958)，151.
- 32) 1981 *Annual Book of ASTM Standards*, Part 11, (E81-77)。
- 33) 小原嗣朗：日本金属学会講演概要(1974. 4)，150.
- 34) M. M. Klenck: *Advances in X-ray Analysis*, **11** (1968)，447.

* 小角散乱については「X線および中性子回折 (その2)」で述べる。

4

- 35) A. Merlini, P. A. Beck: *Acta Met.*, **1** (1958), 598.
36) L. K. Jetter, B. S. Borie, Jr: *J. Appl. Phys.*, **24** (1953), 532.
37) J. T. Norton: *J. Appl. Phys.*, **19** (1948), 1176.
38) M. H. Mueller, H. W. Knott: *Rev. Sci. Instrum.*, **25** (1954), 1115.
39) E. S. Meieran: *Rev. Sci. Instrum.*, **33** (1962), 319.
40) J. A. Elias, A. J. Heckler: *Trans. AIME*, **239** (1967), 1237.
41) J. Grewen, D. Sauer, H. P. Wahl: *Z. Metallkde.*, **61** (1970), 430.

お知らせ

質問コーナー新設のお知らせ

昭和58年度より「質問コーナー」と銘打ちまして新しいコーナーを設置します。つきましては会員各位が会誌をお読みになり、論文、解説、講座等の内容について、学術、技術上の疑問点、不明点、等がありましたら、下記要領で質問をお寄せ下さい。質問には各専門家が誌上を通してお答えします。

なお、軽金属誌掲載事項以外のご質問でも編集委員会で適当と考えたものは取りあげさせていただきます。

質問要領：

質問の内容は、簡明、具体的に要領よくまとめて書いて下さい。

質問は葉書、封書何れでも結構です。

質問送り先

〒103 東京都中央区日本橋2-1-3

(日本橋朝日生命館)

軽金属学会

質問コーナー係宛