試料回転揺動装置を用いた X 線回折法

木 村 希 夫* 小 中 実*

Mareo Kimura and Minoru Konaka: A New Method for X-ray Diffraction by Oscillation Technique. A new oscillation apparatus has been developed for X-ray diffraction technique. The apparatus is composed of two parts. The one is rotating the specimen around the surface normal, and the other is oscillating it as wide as possible around an oscillation axis.

The use of the apparatus allowed the accurate determination of the materials having coarse grained crystals or textured grains: the maximum grain size adaptable for the present method (oscillating angle, $\pm 30^\circ$) was estimated, and found to be about seventeen times ($\sim 850 \mu\text{m}$ in size) as large as the case without the oscillation.

(Received November 11, 1977)

I. 緒 言

多結晶材料を対象とする X 線分析には、大別して、標準物質による回折パターンとの比較から被験物質の結晶構造およびその物質を同定する定性分析と、回折線強度からそこに存在する結晶相の量比を求める定量分析とがある。近年、ディフラクトメータのめざましい進歩と ASTM カードの充実により、この種の分析は迅速かつ簡便にしかも、高い精度で行なえるようになった。

しかしながら、ディフラクトメータ法では限定された方向への回折線とその回折強度を情報源とするため、写真法に比べて試料状態に関する情報が得難い。例えば、粗大結晶粒からなる、または、優先方位配列を持つ試料の場合、測定される回折線は強い方位依存性を示し、測定方位によっては強度異常の現われることがしばしばある。

著者ら⁽¹⁾⁽²⁾は、このような強度異常を平均化するための測定法およびその解析法について検討を試みた。そして、試料状態にはほとんど関係なくディフラクトメータによる単一回折線の解析によって、試料中に共存する相を迅速かつ簡便に定量する方法を提唱した。この方法の特徴は結晶粒度および優先方位配列の影響が共に無視できないような試料においても、存在する相の平均体積率を求め得ることにある。結果として、その測定に要する時間も従来法に比べ大幅に短縮された。しかしながら、この方法ではいわゆる集中法を適用しているため、ディフラクトメータ軸の回転に伴う回折強度の補正をしなければならない。Burke⁽³⁾は写真法を用いて、この種の強度補正を不要とした。しかし彼の方法では写真法の宿命ともいべき強度測定の精度が不十分な点、照射面積が小さいことなど問題点があり、必ずしも満足な方法とはいえない。上述の著者らの方法⁽¹⁾⁽²⁾におけるもう 1 つの難点はディフラクトメータ軸の許容最大回転角が試料寸法によって制約を受けることであ

る。このため強い優先方位配列を持つ試料には必ずしも適当でないことがある。こうした類の試料に対しては極点図を描く方法がある⁽⁴⁾が、極点図の作成には、一般にかなりの時間を要し、そのうえ、結晶粒度の影響を無視できない場合にはその適用が困難である。

著者らは、上述のような立場から、すでに提出した方法の改良を検討してきたが、これらの問題は本論文で述べる試料回転揺動機構の導入により、ほぼ解決できることがわかった。

II. 試料回転揺動機構

試作した試料回転揺動機構は極点図形を測定する Schulz の反射法⁽⁵⁾に基礎をおくものである。Fig.1 に示したように、試料は試料面内の回転と同時に試料揺動軸に対しても揺動させる。回折 X 線の集中条件を常に満足させるべく X 線源は点源 ($1 \times 1 \text{ mm}^2$) とし、さらに、入射 X 線の垂直方向の拡がりをスリット (A) で制限して揺動軸を照射する。試料の回転揺動機構を Fig.2 に示す。この機構は試料面法線を軸として回転を行なわせるためのモータ M_2 とこれを揺動させるためのモータ M_1 より成る。 M_1 は定置式であるが M_2 はピン (a) を中心として揺動する。つまりピン (a) は Fig.1 に示した揺動軸に相当する。 M_1 -

Fig.1 Schematic representation of the geometrical condition for X-ray diffraction.

* 株式会社豊田中央研究所 (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc., Nagoya)

Fig.2 Schematic representation of the oscillation mechanism.

M_2 間はリンク A および B によって連結されている。リンク A の中央部はモータ M_1 の回転軸と一体で回転可能に、また、リンク B の一端はモータ M_2 にピン (b) によって回転自在に連結されている。リンク A-B 間およびピン (a) および (b) の円滑な回転のため、それらの軸受部にはすべてベアリングを取付けた。モータ M_1 の回転軸とリンク A の一端 (c) との距離 R_1 およびピン (a)-(b) 間の距離 R_2 を変えることにより試料の揺動角 (φ) がきめられる。揺動角に対する R_1 および R_2 の値は次式によって計算できる。

$$\begin{aligned} R_1 &= L \cdot \tan \varphi \\ R_2 &= L / \cos \varphi \end{aligned} \quad (1)$$

回転および揺動の周期はモータの回転速度で決まる。本装

Photo.1 Oscillation apparatus.

置ではモータ M_1 および M_2 はそれぞれ 30 rpm, 100 rpm とした。試作機をディフракトメータ上に取り付けた状態を Photo.1 に示す。

III. 試作揺動機構の性能評価

標準試料として Si 粉末を用い、それによる回折線の位置、強度および半価幅などを測定した。Fig.3 は回折線ピーク位置と揺動角度との関係を調べたものである。同図から明らかなように、揺動角度を変えてもそれに伴う回折線ピーク位置のずれは $\pm 1/100^\circ$ 以内にある。この結果より揺動による角度ずれは無視し得るであろう。また、スリット (A) の幅を変えてもそれにもとづく角度ずれは同様に認められなかった。Fig.4 および 5 は回折線ピーク強度および半価幅と揺動角度の関係を種々のスリット (A) について調べた結果である。同図から揺動角度の増大とともに回折強度は減少し、逆に、半価幅は増大することがわかる。スリット幅を 10, 4, 2 および 1 mm とした場合 (ただし、ゴニオメータの半径は 185 mm), 10 mm と 4 mm とでは回

Fig.3 Changes in the {111} diffracted peak position of Si powder against oscillation angle.

Fig.4 Changes in {111} diffracted intensity of Si powder against oscillation angle.

Fig. 5 Changes in half-width obtained from $\{111\}$ diffraction of Si against oscillation angle.

折強度にあまり差が認められない。しかし、半価幅は 10 mm の方が大である。また、スリット幅が 2 mm と 1 mm とでは半価幅にほとんど差異がないのに得られる回折強度は 1 mm の方が低い。これらの結果は、X 線源として点源を用いた場合、実験の目的に適したスリット幅の選定が必要なることを示唆する。すなわち、X 線強度を必要とする時は 4 mm のスリットを、一方、半価幅を対象とする時は 2 mm のスリットを使用するのが適当である。

次に、試作した揺動装置の有用性を残留オーステナイトの相定量について調べ、前報による解析法との比較検討を試みた。実験に用いた試料は SK-5 (市販材) を 1200°C 、40 min 塩浴炉に保持し、その後、油焼入れしたものである。この試料を用い、まず、前報の解析方法にしたがっ

て、マルテンサイト (α' 相) および残留オーステナイト (γ 相) の $\{200\}$ 回折線ピーク位置に検出器を固定し、ディフракトメータ軸 (θ 軸) の回転のみによる回折強度分布を調べた。その結果は Fig. 6 に示すとおりである。同図の (a) は前報の方法で、(b) は揺動装置を用いて揺動角 $\pm 30^{\circ}$ で測定したものである。正常な回折線強度をあたえる試料では、通常、回転角 $\pm 0^{\circ}$ の位置で強度は最大となる。しかし、結晶粒および優先方位配列の影響が無視できない場合には、回転角に関係なくでたらめな強度分布を示す。Fig. 6(a) では結晶粒および優先方位配列の影響による異常強度が認められる。しかし、この状態は Fig. 6(b) にて示したように揺動効果により正常な強度分布となる。Table 1 はマルテンサイトおよび残留オーステナイトの $\{200\}$ 回折線積分強度から残留オーステナイト量を測定した結果である。この例の場合、 $\pm 30^{\circ}$ 揺動した場合の値は前報による積分強度補正後の値とよく一致する。

Table 1 The quantity of retained austenite.

Method	Volume fraction of γ -phase
The previous method	Uncorrected intensity
	Corrected intensity
Oscillation method ($\varphi = \pm 30^{\circ}$)	

IV. 構造同定への適用

試作した揺動装置は強度異常を示す試料に対して期待どおりの効果を認めた。そこで、この装置を用いて粗大結晶粒あるいは優先方位配列を持つ二、三の試料の構造同定を試みた。

1. 粗大結晶粒試料の構造同定

デバイシェラーリング上で一様な強度分布を示す最大粒径は近似的に次の式から計算される⁽⁶⁾。

$$N = 1/2 \cdot \nu \cdot P \cdot \cos \theta \cdot \Delta \theta \quad (2)$$

ここで、

N : デバイシェラーリング上の斑点の数

ν : 結晶粒の数

P : 多重度因子

$1/2 \cdot \cos \theta \cdot \Delta \theta$: 反射の条件に合うように配列している結晶粒の存在確率

結晶粒の平均体積、入射 X 線強度の半減深さおよび X 線束の直径をそれぞれ v , d , D とすると式 (2) は次のように書き換えることができる。

$$v = \pi \cdot D^2 \cdot d \cdot P \cdot \cos \theta \cdot \Delta \theta / 8 N \quad (3)$$

デバイシェラーリングの切線方向における斑点の幅の広がり S_T は次式で表わされる。

$$S_T = R / |\cos \theta| \cdot (\Delta \theta + \epsilon_0) \quad (4)$$

Fig. 6 Change in distribution of diffraction intensity of $\{200\}_{\gamma}$ and $\{200\}_{\alpha'}$ with rotation angle.

(a) The previous method⁽²⁾

(b) Oscillation method ($\varphi = \pm 30^{\circ}$)

ここで,

ϵ_0 : 結晶粒子のひずみ

R : 試料—フィルム間距離

したがって,

$$N \cdot S_T \geq 2\pi \cdot R \cdot |\tan 2\theta| \quad (5)$$

が満足されるときデバイリングは一樣な連続強度を示す。一方、逆符号になればデバイリングは不連続であることを意味する。

結晶内のひずみが無視し得る場合、式(3),(4),(5)より次式が導かれる。

$$D \geq 8/\Delta\theta \cdot \sqrt{v \cdot \mu \cdot \sin \theta / P} \quad (6)$$

ここで, $d=1/2\mu$

μ : 線吸収係数

式(6)は均質なデバイリング形成のための結晶粒径に対する限界条件をあらわす。式(6)は揺動しない場合に適用されるが、揺動を行なった時には、その揺動角度を φ とすると式(6)は次のようになる。

$$D \geq 8/(\Delta\theta + \varphi) \cdot \sqrt{v \cdot \mu \cdot \sin \theta / P} \quad (7)$$

一例として、式(6)および(7)を Ni の {111} について、発散角を 1° 、入射ビーム直径を 11 mm として計算すると、

$\varphi=0^\circ$ の場合 式(6): $\sim 50\mu\text{m}$

$\varphi=\pm 30^\circ$ の場合 式(7): $\sim 850\mu\text{m}$

となる。この計算の結果は $\pm 30^\circ$ の揺動を行なうことにより測定可能な範囲が平均結晶粒径にして約 17 倍ひろがることを示唆する。

実例として、Ni-Al 合金を 1350°C 、2 h 保持後、急冷した材料についての実験結果を示す。Photo.2 より明らかに試料は熱処理の結果かなり粗大化している。Fig.7 にこの試料を X 線ディフракトメータ法で測定した回折線チャートを示す。同図より、揺動角が零の場合には回折線は全く認めることができない。しかし、揺動角の増

Fig.7 X-ray diffraction patterns obtained from Ni-Al alloy with different oscillation angles.

大につれて、回折線ピーク位置は明確となり、 $\pm 30^\circ$ 揺動によって物質同定に充分な回折パターンを示すようになる[†]。解析の結果、この回折パターンは Ni_3Al によるものと結論された。

2. 優先方位配列を持つ試料の構造同定

微細結晶からなる 2 相共存合金として Cu-50% Ag を選び、これらの冷間圧延したものについて観察を試みた。Table 2 にその解析結果をまとめて記載する。同表から明らかに揺動角度が零の場合では Ag, Cu とともに {200} に強い強度異常が現われている。これは加工によって生じた優先方位配列に起因するものである。しかし、揺動角度の増大とともに強度異常は減少し、各回折線の相対強度は ASTM カード記載値にそれぞれ近づくことが判る。

[†] この例のように激しく粗大化した場合は $\pm 30^\circ$ 揺動で常に解析可能なパターンが得られるとは限らない。

Photo.2 Macrostructure of Ni-Al alloy.

Table 2 Diffracted intensities of Ag and Cu in Ag-Cu alloys.

hkl	ASTM	$\varphi = \pm 0^\circ$	$\varphi = \pm 10^\circ$	$\varphi = \pm 30^\circ$
Ag	{111}	100	100	100
	{200}	40	27	33
	{220}	25	40	21
Cu	{111}	100	100	100
	{200}	46	42	34
	{220}	20	78	21

各結晶粒が鱗片状を呈する PbO 粉末は、試料ホルダーに充填する際の加圧により $\langle 00l \rangle$ 方向に優先方位配列する⁽⁷⁾。325 メッシュのふるいを通した PbO 粉末について、Cu-Ag 合金の場合と同様な実験を行なった。その結果、揺動角度の増大とともに異常強度は緩和される傾向が認められた。しかし、 $\pm 30^\circ$ の揺動の場合においても ASTM カードに記載されている相対強度と必ずしも一致するまでに到らなかった。この不一致の理由はこの試料が $\langle 00l \rangle$ 方向へ極めて強度の優先方位配列を持つことによると説明される。極端に方位配列の強い粉末試料の分析には揺動装置を用いる本方法も余り有効でないようである。このような試料に対しては、むしろ、著者ら⁽⁷⁾による波形の試料成形器が有効であることをたしかめている。

V. 総 括

X線回折法による状態分析において、粗大結晶粒および優先方位配列を持つ試料の構造同定および相定量に対する測定法を提案した。

本方法の特徴は前報⁽²⁾に示す方法にさらに試料回転揺動機構を導入したことである。試作装置の性能は構造同定および相定量に対して充分適用できることを確認した。特に、粗大結晶粒の試料において、通常のディフラクトメータ法では同定不可能であったものが本装置の使用により、それが可能となった。

おわりに、この研究を行なうにあたり御指導をいただいた豊田中央研究所、中島耕一博士に厚く御礼申し上げます。

文 献

- (1) 木村希夫, 伊藤忠義, 中島耕一: 日本金属学会誌, **18**(1972), 545.
- (2) M. Kimura, A. Matuda and K. Nakajima: J. Phys.D: Appl.Phys., **6**(1973), 21.
- (3) J. Burke and D. W. Harvey: J. Iron Steel Inst., **208**(1970), 779.
- (4) 金子諭吉: 第9回X線材料強度に関するシンポジウム前刷, 日本材料学会, (1970), 69.
- (5) L.G.Schulz: J.Appl.Phys., **20**(1949), 1030.
- (6) 日本材料学会編: X線応力測定法, 養賢堂, (1966), 264.
- (7) T.Okamoto, M.Kimura and K.Nakajima: J. Phys.E.Scientific Instrument, **3**(1970), 414.

Al-Zn合金におけるG.P.ゾーンの挙動と生成限界温度について

里 達雄* 小島 陽** 高橋 恒夫**

Tatsuo Sato, Yo Kojima and Tsuneo Takahashi: On the Formation of G.P.Zone and its Limit-Temperature in Al-Zn Alloy.

Many age-hardenable aluminum alloys show a maximum in electric resistivity at the early stages of ageing, and the maximum is known to be due to the formation of G.P.zones. Subsequently there appears a region where no change in electric resistivity occurs (flat-region). It is known that neither the size nor the volume fraction of the zones change in this flat-region, and so G.P.zones are considered to be in a metastable state.

The present workers related the resistivity of the flat-region (flat-value) to the volume fraction of G.P.zones, and determined the limit-temperature for G.P.zone formation (T_{limit}) through the dependence of the flat-value on ageing temperature. T_{limit} obtained were 110 and 160°C for Al-10% Zn and Al-15% Zn respectively, which were independent of quenching temperature and were in good agreement with the value obtained by other workers.

The flat-value was markedly affected by quenching temperature, and this is because the size and number of the G.P.zones in a unit volume change with quenching temperature, although the volume fraction of the zones is the same.

(Received December 2, 1977)

* 東京工業大学大学院(Graduate School of Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

** 東京工業大学工学部(Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)