

(SPRUC 2016 Young Scientist Award 受賞 研究報告)

走査型 3DXRD 顕微鏡法の開発

株式会社豊田中央研究所 分析部
林 雄二郎、広瀬 美治
妹尾 与志木、吉田 友幸

Abstract

実用金属材料内部の結晶方位及び応力の非破壊3次元観察を行うため、細いビームを使って試料を3次元走査する3DXRD法（走査型3DXRD法）を開発した。再構成シミュレーションにより入射ビーム幅の2倍程度の空間分解能で結晶方位マッピングが可能であると推定した。最初の実験として、ビーム幅20 μm の入射ビーム及び粗大粒化純鉄試料を使って、再構成シミュレーションと矛盾しない結果が得られた。高エネルギー1 μm マイクロビームを使うことで実用冷間圧延鋼板材の結晶方位マッピングに初めて成功した。

1. 背景

金属材料の分野では、機械特性の定性的な理解から定量予測へと大きくシフトしようとしている。例えば降伏強度や成形性を定量予測しようという試みがなされており、実現すればモノづくりの高度化に貢献することは言うまでもない。自動車工業においては金属材料の塑性加工が多用されているが、高ひずみ領域における塑性加工CAE (Computer Aided Engineering) の予測精度が不十分のため試作が避けられない。自動車工業においてコスト削減は最重要課題の1つであり、試作はCAEの精度向上により克服すべきコストである。しかし、鉄鋼材料を始めとする実際の金属材料の塑性変形の数理モデリングは容易ではない。アプローチのひとつは、製造現場でもよく知られている有限要素法を使った工学的手法である。この手法では、応力とひずみの関係を定式化した構成方程式を設定し、有限要素法により数値解析を行う。例えば多結晶組織のような材料の不均一性は要素を小さくすることで表現する。結晶粒を有限要素分割できれば、結晶塑性論に基づく多結晶塑性モデリングが可能であり、最近では、結晶塑性論に転位論の考え方を取り込んだマルチスケールモデリングも登場している。しかし、現実の部品の大きさから結晶粒までを有限要素分割するには $(10^5)^3$ オーダーの要素数を要するため現状では難しい。一方、究極的な数理モデルとして、原子間ポテンシャルを設定し、原子1個1個の運動を

数値解析する原子シミュレーションも検討されている。分子動力学法では、転位のすべり運動や、転位の増殖、転位同士の相互作用、固溶原子・分散粒子・析出物と転位の相互作用、粒界における転位の堆積・応力集中といった塑性変形の素過程とも言える現象がシミュレーション可能である。しかし、1つの結晶における周期境界条件では従来と同じく現象の定性的な理解にとどまってしまうため、粒界ネットワークを記述できるスケールに拡張する必要があるが、それには $(10^5)^3$ オーダーの原子数を要するため現状ではやはり難しい。

数理モデルによる定量予測はまだ始まったばかりであり、計算科学の発達に伴ってそれぞれの手法がスケールを拡張し結晶粒スケールに到達することは、いずれ可能となろう。そうすれば結晶粒スケールを架け橋として原子シミュレーションに基づいた部品スケールのCAEの可能性が見えてくる。ここで重要な問題は、それぞれ結晶粒スケールに拡張したモデルのシミュレーションが実際の材料の挙動と一致しているかどうか確かめる実験手法が確立されていない点である。このような実験手法には、(1) 結晶粒スケールの顕微鏡法、(2) 応力及びひずみの定量評価、(3) 結晶方位の決定、(4) バルク内部3次元観察、(5) 非破壊観察といった機能が要求される。H. F. Poulsenらによって提案された、Three-dimensional x-ray diffraction microscopy (3DXRD)^[1]は、上のような要件を満たすことのできる放射光を使った新しい実験手法として

有力視されている。

3DXRD 法は言わば多結晶の回転結晶法である。多結晶試料に単色 X 線を入射し、試料を回転させながら、試料透過方向に配置した 2 次元検出器により複数の結晶粒からの X 線回折斑点を記録する。検出器は試料近く (10 mm 以内) に配置する高空間分解能検出器 D1 と、遠く (100 mm 以上) に配置する大面積検出器 D2 を用いる。D2 の回折画像の中から、結晶構造及び格子パラメータを既知として“多結晶指数付け”^[2-7]により、ある結晶粒からの回折斑点を抽出する。回折斑点の位置からその結晶粒の平均の結晶方位を決定し、格子パラメータを変数として結晶粒の平均の格子パラメータを決定する。何らかの方法で定義した無ひずみ時の格子パラメータとの差をとることで弾性ひずみを求めることができる。全ての格子パラメータが得られるため、弾性ひずみテンソルを求めることができる。したがって、応力テンソルに変換することも可能である^[5]。これを X 線が入射した各結晶粒に適用することにより、各結晶粒の粒内平均の結晶方位と応力が得られる。結晶粒の位置と形状の解析には、シート状の入射ビームと D1 を用いる。D1 における各回折斑点の位置と形状から、シート状ビーム入射断面内における結晶粒の位置と形状が解析される。回折斑点の形状及び強度分布も詳細に解析することにより、結晶粒内の結晶方位分布を再構成することが可能である^[8,9]。これにより、塑性ひずみに相当する物理量が得られる。ただし、結晶粒内の応力分布の解析はまだ達成されていない。50 keV 以上の高エネルギー X 線を使用するため、ビーム入射断面内において、 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 程度の試料外寸をもつ鉄系試料の観察が可能であり、微小引張試験片の塑性変形その場観察が実現されている。この断層の積み重ねにより 3 次元再構成が行われる^[9,10]。これにより原理的には上述の (1) 及び (3)–(5) を可能にしている。(2) に関しては塑性ひずみについては粒内分布、応力については粒内平均 (第 2 種応力と呼ばれる) が得られる。

3DXRD 法では回折斑点の位置を基に解析を行うため、異なる結晶粒からの回折斑点がオーバーラップしないような実験条件を満たさなければならない。そのため、熱処理により結晶粒径を粗大粒 (100 μm 程度) 化した試料を使って断層面内の結晶粒数を減らした実験がよく報告されている。実際の鉄鋼材料によく見られる粒径 (10 μm 程度) では、 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 微小引張試験片断層面内における結晶粒数が多すぎるた

め、回折斑点がオーバーラップし解析不能となる。筆者らはこの点が 3DXRD 法の最大の問題であると考えている。なぜなら、実験手法の制約により実際の材料とは大きく異なる試料をモデリングすることは、実用金属材料の塑性加工 CAE 高精度化を目指す筆者らにとっては本末転倒だからである。この問題を克服するために、筆者らは細い入射ビームを使って一度に X 線が入射する結晶粒数を減らすことによって、回折斑点のオーバーラップを抑える方法を提案した^[11]。細いビームを使った走査型の顕微鏡法であることから走査型 3DXRD 法 (Scanning 3DXRD) と呼んでいる。走査型 3DXRD 法では、試料を走査することにより空間分解を行うため D1 を必要としない。そのため試料周りの空間が広くとれるため、その場観察引張試験が容易になるという利点もある。また、3DXRD 法では粒内方位分布 (及び粒内応力分布) を解析するためには D1 上の回折斑点の強度分布データも必要となるが、一般に X 線 2 次元検出器の空間分解能とダイナミックレンジはトレードオフの関係にあるため、粒内分布の再構成は容易ではない。一方、走査型 3DXRD 法では、粒内分布の解析においても D2 上の回折斑点の位置情報のみを用いて強度情報は用いないため検出器のダイナミックレンジは不要である。

本稿では、まず走査型 3DXRD 法の方法論を概説する (2 節)。本手法では走査型の利点を最大限に活用するため、3DXRD 法とは異なる再構成法を新たに構築した。これは経験則に基づく工学的アプローチであるため、シミュレーションにより本再構成法の妥当性及びその限界を調べた (3 節)。検証実験については 2 例紹介する (4–5 節)。

2. 方法

走査型 3DXRD 法では細いビームを多結晶試料に入射し、Fig.1 に示すような回転 ω により試料を回転しながら、D2 により回折画像を連続的に記録する。 ω を 180° 回転したら X 方向に ΔX だけ並進させる。これを繰り返し、 ω 及び X で 2 次元スキャンした回折画像データを得る。2 次元スキャンデータから入射ビームが任意の点 $Q(x,y)$ を常に通るような (ω, X) の関係を満たす回折画像データを抽出する。この条件を満たすとき、簡単のため x 方向の入射ビーム幅を ΔX とすると、 180° 回転の間、点 Q を中心とした直径 $2\Delta X$ の領域に入射ビームが概ね集中する。そこで、抽出した回折画像の中には、点 Q 及びその周り直径 $2\Delta X$ の空

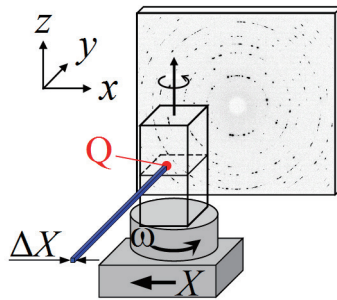


Fig.1 走査型3DXRD 顕微鏡法のセットアップ。

間を占める結晶粒の回折斑点が最も多く記録されていると仮定する。正確には、ある結晶粒から検出される回折斑点数 N は結晶方位に依存するため、 N の理論的な最大値を M として、 N/M が最大となる結晶粒が点 Q を占める結晶粒であると仮定する。 N は 3DXRD 法により構築された“多結晶指数付け”により決定することができ、 M は理論的に求められる。多結晶指数付けにより同時にその結晶粒の結晶方位も求まる。したがって、点 Q 及びその周り直径 $2\Delta X$ の空間を占める結晶粒及びその結晶方位が求まる。直径 $2\Delta X$ は位置不確定性をもたらすため、空間分解能は $2\Delta X$ 程度であると予想される。また、位置不確定性の観点から ΔX は入射ビーム幅もしくは X 方向スキャンステップのどちらか大きい方と定義できる。点 Q を視野全体にわたって掃引することにより 2 次元結晶方位マップが得られる。この 2 次元マップを z 方向に積み重ねることにより 3 次元結晶方位マップが得られる。

3. 再構成シミュレーション

走査型 3DXRD 法における再構成方法の妥当性を検証するために、最初のステップとして、再構成シミュレーションにより結晶粒形状の再現性を調べた。用いた結晶粒形状評価用ファントムを Fig.2(a) に示す (再構成法評価用人工モデルをファントムと呼ぶ)。結晶粒分布ファントムでは各結晶粒を要素分割し、結晶粒内部では均一な結晶方位をもたせている。Fig.2(a) において色は結晶方位を、実線は結晶粒界を示している。入射ビーム幅 (及び X 方向スキャンステップ) ΔX を結晶粒径よりも十分小さくとり、 (ω, X) の関数として各結晶粒の回折斑点位置を計算した。次にファントムの情報は使わずに、計算した回折斑点位置データから前節で述べた方法により結晶粒マップを再構成した。シミュレーション方法の詳細は文献 [11] を参照さ

りたい。再構成された結晶粒マップを Fig.2(b) に示す。Fig.2(b) において色は再構成された結晶粒分布、実線はファントムの結晶粒界を示している。Fig.2(b) より、(i) 小さい粒に隣接している大きい粒はさらに大きくなる、(ii) 大きい粒に隣接している小さい粒はさらに小さくなるか消失する、(iii) 結晶粒の凹凸形状が丸みを帯びる、といったアーティファクトが生じることが分かる。結晶粒形状ずれ量を定量的に調べるために、再構成マップの結晶粒界とファントムの結晶粒界の位置ずれ量 W_b を評価した。その結果をヒストグラムとして Fig.2(c) に示す。ヒストグラムの横軸 W_b は ΔX により規格化している。ヒストグラムより W_b は概ね $2\Delta X$ 以下に集中していることが分かる。したがって、本シミュレーションでは結晶粒形状の再現性は、 $\sim 2\Delta X$ 程度であると言える。これは前節で予想した空間分解能と一致する。

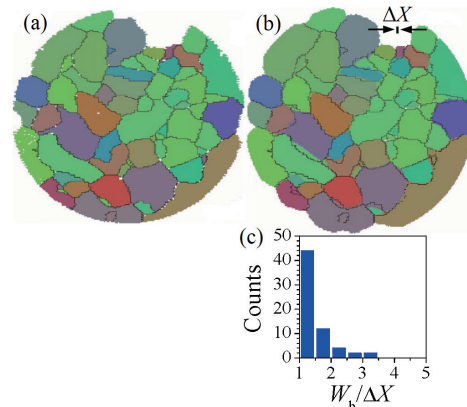


Fig.2 再構成シミュレーションに用いた、(a) 結晶粒形状評価用結晶粒分布ファントムと、(b) シミュレーションにより得られた結晶粒マップ。(a) 及び (b) 中の両方にファントムの結晶粒界を実線で示している。(c) 入射ビーム幅 ΔX で規格化した W_b のヒストグラム。 W_b はファントムの結晶粒界位置とシミュレーションにより得られた粒界位置のずれ量である。

4. 粗大粒試料による検証実験

走査型 3DXRD 法の初めての実験を粗大粒化純鉄試料と $20 \mu\text{m}$ ビームを用いて行った。供試材として直径 0.5 mm の純 Fe 線 (純度 99.5%) を用意し、 $1250^\circ\text{C} \cdot 5$ 時間の粗大粒化熱処理を施した試料を用いた。BL33XU 豊田ビームラインにおいて、アンジュレータ放射光を Si220 チャネルカット分光器により 40 keV に単色化し、 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ のスリットを通して試料に入射した。D2 にはフラットパネル検出器を

用いた。 ΔX を $25 \mu\text{m}$ 、 z 方向のスキャンステップを $25 \mu\text{m}$ とし、走査型 3DXRD 法により 3 次元結晶方位マッピングを行った。次に試料を切り出し、電子線後方散乱回折 (EBSD) 法により切り出し表面の結晶方位マッピングを行った。結晶粒の相対方位及び相対位置を頼りに、EBSD 方位マップ中で観察された結晶粒を走査型 3DXRD による 3 次元方位マップの中から探し出した。3 次元マップ中、一致した結晶粒が最も多く含まれる xy 面 2 次元マップを EBSD 観察と一致した走査型 3DXRD レイヤとした。一致した走査型 3DXRD レイヤにおける 2 次元結晶方位マップを xy 面内におけるボクセルサイズ Δx を $12.5 \mu\text{m}$ としてもう一度再構成した (xy 面内ボクセルサイズ Δx は入射ビーム幅及び X 方向スキャンステップ ΔX と必ずしも一致しなくてよいが、原理的な空間分解能は Δx には依存せず ΔX に依存する。詳しくは文献 [11] を参照されたい)。これを走査型 3DXRD で再構成された方位マップとして、走査型 3DXRD 及び EBSD で評価された結晶粒径を比較した。

走査型 3DXRD 及び EBSD により得られた方位マップをそれぞれ Fig.3(a) 及び 3(b) に示す。両マップで一致した結晶粒の直径の比 d_{3DXRD}/d_{EBSD} を、 $d_{EBSD}/\Delta X$ に対してプロットした結果を Fig.3(c) に示す。ここで、 $\Delta X = 25 \mu\text{m}$ である。Fig.3(c) のグラフ中には走査型 3DXRD 再構成シミュレーションにより推定さ

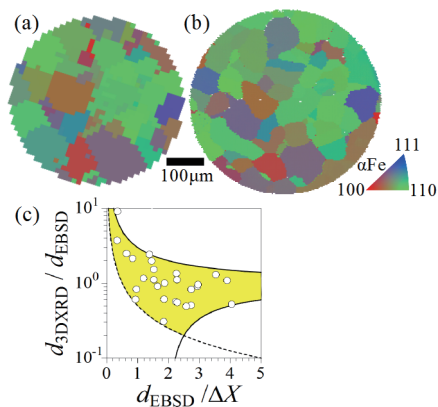


Fig.3 (a) 走査型 3DXRD 法及び、(b) EBSD 法により得られた粗大粒化純 Fe 線材の結晶方位マップ。結晶方位は z 方向の逆極点図表示。(c) 両マップで一致した結晶粒の粒径比の粒径 (直径 d) 依存性。(c) グラフ中の実線は走査型 3DXRD 法の空間分解能を $2\Delta X$ と仮定したときの粒径比の上限及び下限 ($d-2\Delta X/d$) を示す (+ は上限、- は下限)。点線は走査型 3DXRD 法の xy 面内におけるボクセルサイズ Δx による粒径比の下限 $\Delta x/d$ を示す。

れた空間分解能 $2\Delta X$ による粒径比の上限と下限を実線で示している。また、走査型 3DXRD 方位マップの xy 面内におけるボクセルサイズ Δx による粒径比の下限を点線で示している。粒径比がこれら上限・下限以内に収まっていることが分かる。これは、走査型 3DXRD 法の空間分解能を $2\Delta X$ と仮定すると、走査型 3DXRD 及び EBSD による粒径評価値が一致していることを表している。

5. マイクロビームを用いた実用鉄鋼材料の観察

次に、マイクロビームを使った走査型 3DXRD 法により実際の鉄鋼材料を熱処理せずに 2 次元結晶方位マッピングを行った。供試材には一般塑性加工用として非常に広く実用に供されている冷間圧延鋼板 SPCC (JIS G 3141) 商用流通受け入れ材を用いた。EBSD により評価した SPCC 材 (1 mm 厚) の方位マップと粒径のヒストグラムをそれぞれ Fig.4(a) 及び 4(b) に示す。実験は、BL33XU 豊田ビームラインにおいて 50 keV マイクロビーム光学系を構築して行った^[12]。アンジュレータ放射光を Si311 二結晶分光器により 50 keV に単色化し、Kirkpatrick-Baez 配置 400 mm 長 Pt コート Si ミラーにより集光した。集光サイズは半値全幅で幅 $1.3 \times$ 高さ $1.6 \mu\text{m}^2$ 、フラックスは、 $5.9 \times 10^9 \text{ photons/s}$ であった。EBSD 評価とは別ロットの SPCC 材 (1 mm 厚) からワイヤカット加工により幅 1 mm の試料を切り出し、試料長手方向を z 方向

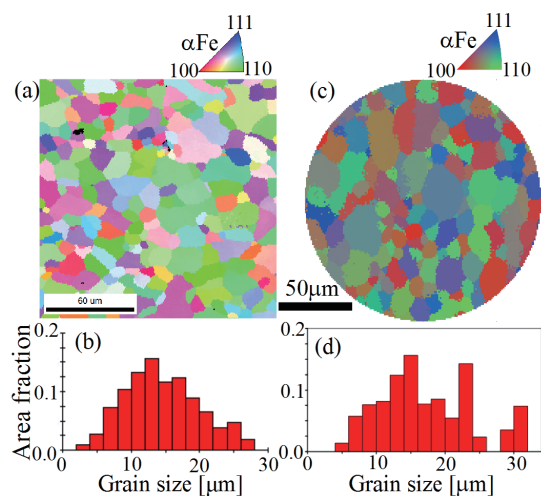


Fig.4 冷間圧延鋼板 SPCC 材の EBSD 法による、(a) 結晶方位マップと、(b) 粒径 (直径) ヒストグラム、及び、マイクロビームを用いた走査型 3DXRD 法による (c) 結晶方位マップと、(d) 粒径 (直径) ヒストグラム。

とした。したがって、 xy 面内の試料断面積は $1 \times 1 \text{ mm}^2$ である。 X 方向スキャンステップを $1 \text{ }\mu\text{m}$ として xy 面内の 2 次元結晶方位マッピングを行った結果を Fig.4(c) に示す。3DXRD 的手法により粒径 $20 \text{ }\mu\text{m}$ ・断面積 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ の金属試料において粒径が評価できる程度の結晶方位マップが得られたのはこれが初めてである。この結晶方位マップから得られた粒径のヒストグラムを Fig.4(d) に示す。視野が狭いため統計ばらつきが見られるものの、平均値はおよそ $15 \text{ }\mu\text{m}$ 、分布はおよそ $5 \sim 25 \text{ }\mu\text{m}$ となっており、EBSD による評価と概ね一致が得られている。結晶粒形状に着目すると、Fig.4(c) では Fig.4(a) のような滑らかな結晶粒界が再現されておらず、粒界位置が不鮮明である。実験装置の精度向上及び再構成アルゴリズムの精密化等により粒界位置の鮮明化は可能であると考えている。

6. まとめ

3DXRD 法は高エネルギー放射光 X 線を使って多結晶金属材料内部における結晶方位と応力の非破壊 3 次元観察を可能にした新しい手法である。筆者らは、3DXRD 法を実際の材料に応用する際に最大の問題となる回折斑点のオーバーラップを解決するため、マイクロビームを用いて試料を走査する走査型 3DXRD 法を考案し、最初のステップとして結晶粒マッピングのシミュレーションと実験を行った。再構成シミュレーションでは、結晶粒形状の再現性の空間分解能は入射ビーム幅（またはスキャンステップ幅の大きい方）の 2 倍程度であることを推定した。実験では、粗大粒化純 Fe 線試料を用いて走査型 3DXRD と EBSD により同じ断面の結晶方位マッピングを行い、粒径を比較した結果、再構成シミュレーションにより推定された空間分解能と矛盾しないことを確かめた。実用へ向けて 50 keV マイクロビームを使った走査型 3DXRD 装置を構築し、冷間圧延鋼板 1 mm 厚商用流通受け入れ材の非破壊結晶方位マッピングに初めて成功した。

7. 今後の展望

これまでに一般塑性加工用鉄鋼材料の代表である冷間圧延鋼板 SPCC 材（平均粒径約 $20 \text{ }\mu\text{m}$ ）の非破壊結晶方位マッピングを達成した。その際、(1) 結晶粒スケールの顕微鏡法、(3) 結晶方位の決定、(5) 非破壊観察を達成した。今後は、一般鍛造用鉄鋼材料の代表であるフェライト・パーライト炭素鋼や自

動車用高強度鋼板であるフェライト・マルテンサイト二相鋼への適用拡大を目指す。このため、フェライトとパーライトまたはフェライトとマルテンサイトの識別方法の検討を行う。また、(2) 応力及びびずみの定量評価、及び (4) バルク内部 3 次元観察への拡張を目指す。(4) への拡張は、走査型の欠点である長時間測定による位置ドリフトを克服するために試料及びビームの長時間位置安定化を図る。(2) については、走査型 3DXRD 法における結晶粒内方位及び応力分布の解析方法の構築を要する。本稿で紹介した結晶方位マッピング方法においても既に結晶粒内の方位分布をある程度反映した情報が得られているが^[13]、ある結晶粒からの回折斑点は入射ビーム奥行き方向の平均になるため粒内方位差量及び応力の定量性が損なわれている。そこで、本再構成法によって得られる方位・応力マップを初期マップとし、実験データに基づいてマップを修正し粒内方位差量及び応力値を回復する再構成法を新たに構築する。合わせて、3DXRD 法でまだ解決されていない難題である応力の粒内分布（第 3 種応力と呼ばれる）の再構成に取り組む。

謝辞

高エネルギーマイクロビーム集光装置の導入にあたり、(公財)高輝度光科学研究センター (JASRI) の大橋治彦博士及び湯本博勝博士に多大なるご協力を頂きました。ここに感謝申し上げます。本研究開発は SPring-8 BL33XU において実施したものです（課題番号 2010A7002、2010B7002、2011B7002、2012A7002、2012B7002、2014B7002、2015A7002、2015B7002、2016A7002）。また、本研究は JSPS 科研費 JP22760571、JP26870932 の助成を受けたものです。実験及び解析にあたり (株) 豊田中央研究所の瀬戸山大吾氏、門浦弘明氏、高谷恭弘氏、鈴木智博氏にご協力頂きました。

参考文献

- [1] H. F. Poulsen: *J. Appl. Cryst.* **45** (2012) 1084-1097.
- [2] E. M. Lauridsen *et al.*: *J. Appl. Cryst.* **34** (2001) 744-750.
- [3] W. Ludwig *et al.*: *Rev. Sci. Instrum.* **80** (2009) 033905.
- [4] M. Moscicki *et al.*: *Mater. Sci. Eng. A* **524** (2009) 64-68.
- [5] J. Oddershede *et al.*: *J. Appl. Cryst.* **43** (2010) 539-549.

- [6] J. V. Bernier *et al.*: *J. Strain Anal. Eng. Des.* **46** (2011) 527-547.
- [7] J. K. Edmiston *et al.*: *J. Appl. Cryst.* **44** (2011) 299-312.
- [8] S. F. Li *et al.*: *J. Appl. Cryst.* **45** (2012) 1098-1108.
- [9] R. Pokharel *et al.*: *Int. J. Plasticity* **67** (2015) 217-234.
- [10] G. Winther *et al.*: *Int. J. Plasticity* **88** (2017) 108-125.
- [11] Y. Hayashi *et al.*: *J. Appl Cryst.* **48** (2015) 1094-1101.
- [12] Y. Hayashi *et al.*: *AIP Conf. Proc.* **1741** (2016) 050024.
- [13] Y. Hayashi *et al.*: *Mater. Sci. Forum* **777** (2014) 118-123.

林 雄二郎 HAYASHI Yujiro

(株)豊田中央研究所 分析部
〒480-1192 愛知県長久手市横道41番地の1
TEL : 0561-63-4300
e-mail : y-hayashi@mosk.tytlabs.co.jp

広瀬 美治 HIROSE Yoshiharu

(株)豊田中央研究所 分析部
〒480-1192 愛知県長久手市横道41番地の1
TEL : 0561-63-4300
e-mail : e0432@mosk.tytlabs.co.jp

妹尾 与志木 SENO Yoshiki

(株)豊田中央研究所 分析部
〒480-1192 愛知県長久手市横道41番地の1
TEL : 0561-63-4300
e-mail : y-seno@mosk.tytlabs.co.jp

吉田 友幸 YOSHIDA Tomoyuki

(株)豊田中央研究所 分析部
〒480-1192 愛知県長久手市横道41番地の1
TEL : 0561-63-4300
e-mail : tom-yoshida@mosk.tytlabs.co.jp