

博士学位論文

X線回折法による鉄鋼材料の
転位特性解析の基礎的研究

2023年1月

伊藤 敦広

目次

第1章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.1.1 転位と材料の関係.....	1
1.1.2 転位密度の測定法.....	1
1.1.3 転位論と X 線ラインプロファイル解析の歴史.....	3
1.1.4 本研究の目的.....	5
1.2 構成.....	6
参考文献.....	7
第2章 理論.....	8
2.1 金属の結晶学.....	8
2.1.1 金属結晶の変形と転位.....	8
2.1.2 らせん転位と刃状転位の特徴.....	9
2.1.3 転位密度.....	12
2.1.4 転位の増殖.....	13
2.1.5 転位の切り合い.....	13
2.1.6 転位の蓄積.....	14
2.1.7 動的回復.....	14
2.1.8 回復による転位組織.....	15
2.1.9 ひずみの種類と評価法.....	16
2.1.10 粒子, 結晶粒, 結晶子.....	17
2.2 X 線回折の概要.....	18
2.2.1 装置光学系.....	18
2.2.2 回折の条件 (Bragg の式).....	19
2.2.3 逆空間でのピーク位置と幅.....	20
2.2.4 結晶子サイズによる幅広がり (Scherrer の式).....	22
2.2.5 格子ひずみによる幅広がり.....	31
2.2.6 装置光学系による幅広がり.....	42
2.3 物理プロファイルの抽出.....	45
2.3.1 $K\alpha_2$ 成分の除去.....	45
2.3.2 試料・装置・物理プロファイルの関係.....	46
2.3.3 Stokes 法によるデコンボリューション.....	47
2.3.4 関数によるデコンボリューション.....	48
2.4 ラインプロファイル解析.....	50
2.4.1 Williamson-Hall 法.....	50
2.4.2 Modified Williamson-Hall 法.....	61
2.4.3 Warren-Averbach 法.....	64
2.4.4 Modified Warren-Averbach 法.....	66
2.4.5 X 線ラインプロファイル解析から得られるパラメーターの特徴と活用法.....	68
参考文献.....	70

第3章 ミリング試料のラインプロファイル解析およびTEM 観察.....	74
3.1 緒言.....	74
3.2 実験方法.....	75
3.2.1 粉末試料作製.....	75
3.2.2 X線回折.....	75
3.2.3 透過型電子顕微鏡.....	76
3.2.4 X線ラインプロファイル解析.....	76
3.3 実験結果と考察.....	83
3.3.1 X線ラインプロファイル解析.....	83
3.3.2 SEM, STEM 観察.....	86
3.4 結言.....	90
参考文献.....	92
第4章 微小部法による湾曲試料のラインプロファイル解析.....	94
4.1 緒言.....	94
4.1.1 背景.....	94
4.1.2 解析方法.....	95
4.2 実験方法.....	95
4.2.1 試料作製.....	95
4.2.2 X線回折.....	96
4.3 実験結果と考察.....	98
4.3.1 光学系によるピークプロファイルの違い.....	98
4.3.2 平板試料での解析.....	102
4.3.3 湾曲試料での解析.....	105
4.4 結言.....	113
参考文献.....	114
第5章 グリットブラストによる熱延板への機械的特性の影響.....	115
5.1 緒言.....	115
5.2 実験方法.....	117
5.2.1 試料作製.....	117
5.2.2 物性評価.....	120
5.3 実験結果と考察.....	122
5.3.1 残留応力測定.....	122
5.3.2 転位密度とマイクロビッカース硬度.....	123
5.4 結言.....	130
参考文献.....	132
第6章 総括.....	134
謝辞.....	137

第1章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 転位と材料の関係

鉄鋼材料は一般的に、加工硬化、析出硬化、微細結晶硬化により強度が上がる事が知られている。例えば、加工硬化は転位同士が原子の移動を抑制する事で転位密度が上昇し強度を上げるという現象であり、析出硬化は転位上に析出した大量の微細析出物が転位の移動を妨げる事で材料強度を上昇させる現象である。また、微細結晶硬化は結晶粒が微細化する事で単位面積当たりの粒界量が多くなり粒界が転位の移動を妨げる事で強度が上がる現象である。このように転位は機械強度と密接な関係がある。

また、金属は熱すると転位が減少して強度が低下し、逆に変形を繰り返すと転位が増加し脆化する。よって、転位密度測定は金属材料の余寿命推定などにも活用されている。

また、転位は機械強度だけでなく原子の拡散にも関与する。転位が析出物の生成核になったりバルク同士の密着速度を加速させたりする現象もある。

1.1.2 転位密度の測定法

転位密度の測定法には以下のような手法がある。

Table 1 転位密度の測定法

測定法	概要
X線回折・中性子回折	回折ピークの形状から総転位密度を算出する
X線トポグラフィー	転位のひずみ場を直接観察する
透過型電子顕微 (TEM)	主に転位のひずみ場を直接観察するが、原子レベルの転位を観察する事もできる
SEM-ECCI	転位のひずみ場を直接観察する
SEM-EBSD	測定点の方位差からGN転位を算出する

X線トポグラフィーはSiウェハなどの単結晶の転位を観察する事に特化されており、転位1本1本を見られるほどの分解能は無いいため複数の転位の束を観察する事になる。

一方、透過型電子顕微鏡(TEM)は分解能が高く転位を1本ずつ観察できる手法である。しかし、電子ビームが透過できるレベルまで試料を薄膜化しなければならないため非破壊での分析ができない問題や、薄膜化によって転位密度が実際より減少する問題がある。また、観察できる領域が数10 μm 程度と狭いため平均情報を得にくいという問題や、転位の移動を抑制する障害物（析出物や介在物など）の近辺とそれ以外の場所とで転位密度が異なるという問題、マルテンサイトのように高転位密度だと転位同士が重なって区別できないという問題があり定量性には限界がある。

SEM-ECCIは比較的新しい技法でありTEMよりも広範囲の転位観察に期待がされるものの転位のコントラストが低い為、転位線を明瞭に見えやすくする課題が残されている。

SEM-EBSDは測定点の方位差(KAMやGOS)からGN転位密度を算出する試みがなされている。ただし、総転位密度やSS転位の算出はできない。

X線回折法は回折ピークの形状から総転位密度を算出する手法であり、10mm程度の大面積での測定が非破壊で測定可能である。装置の操作は簡単で再現性の高いデータが得られやすい。ただし、高転位密度領域($10^{14} \sim 10^{16} [\text{m}^{-2}]$)には向いているが、低転位密度領域には向いていない。また、異相とピークが重なったり選択配向が強すぎたりすると解析精度が落ちる問題や解析手法が複雑なため原理を熟知していないと誤った解を算出してしまう問題がある。

1.1.3 転位論と X 線ラインプロファイル解析の歴史

1934年にG.I. Taylor, E. Orowan, M. Polanyiが、それぞれ独立に転位論を提案した事により転位(dislocation)という理論的概念が導入された。なお、その5年前に山口珪次は当時31歳で、すでに刃状転位らしき図を発表していた[1]。当時の図をFig.1に示す。この事を踏まえ、転位論の発展に貢献したノーベル物理学賞受賞者のN.F. Mott博士は1953年に京都で開催された国際理論物理学会議の席上で、“結晶転位は日本で山口珪次が最初に見出したものである”と紹介した[2]。

1946年以降、転位に関する研究は急速に発展し、1956年にはP. B. Hirschら[3]とW. Bollmann[4]がそれぞれ透過型電子顕微鏡(TEM)でアルミニウムとステンレス鋼(18Cr-8Ni)の転位を直接観察する事に成功した。この事により転位は理論的な概念でなく実在するものへと変わった[5]。

一方、X線回折ピークのプロファイルから転位密度や結晶子サイズなどを解析する手法「X線ラインプロファイル解析」の始まりは、1918年のP. Scherrer [6]による結晶子サイズ解析とされている。この「ライン」というフレーズは当時、X線を粉末試料に照射してフィルムに撮影したデバイリングの線(ライン)を解析していた事の名残である[7]。

その後、多くの研究者が積層欠陥などの格子欠陥の解析へと発展させた。1950年代には、G. K. Williamson and W. H. Hall[8]がピークプロファイルの積分幅から、B.E. Warren and B.L. Averbach[9]が、ピークプロファイルのフーリエ係数から塑性ひずみと結晶子サイズを分離して求める方法をそれぞれ提案した。それらは Williamson-Hall 法、Warren-Averbach 法として広く知られている。1956年には、G. K. Williamson and R. E. Smallman[10]が、塑性ひずみと結晶子サイズから転位密度を算出する式を提案し、同論文のなかで F.C. Frank(1949)と A.J.C. Wilson(1949,1952)[11,12,13]の理論を用いて FCC と BCC の転位密度を塑性ひずみから算出する式を提案した。

しかしながら、当時の解析手法では、ひずみ異方性の高い鉄鋼材料の測定が正確にでき

ない事や、1956年以降、TEMで転位密度を直接測定できるようになった事によりX線ラインプロファイル解析は廃れていった。

しかし、1996～1999年にT. Ungárら[14,15,16]が、Williamson-Hall法、Warren-Averbach法、M.A.Krivoglas(1969)とM. Wilkens(1970)[17,18]の「平均自乗ひずみとひずみ異方性因子・転位密度との関係式」を組み合わせた新たな手法（modified Williamson-Hall / modified Warren-Averbach法）を提唱し、ひずみ異方性のある金属においても転位密度と結晶サイズの算出ができるようにした。この手法では、さらに転位セル形成の有無や、らせん転位と刃状転位の割合も評価できるため、ふたたびX線ラインプロファイル解析に注目が集まるようになった。近年ではラボでのX線回折以外に放射光や中性子回折にもX線ラインプロファイル解析が適用されるようになってきている。

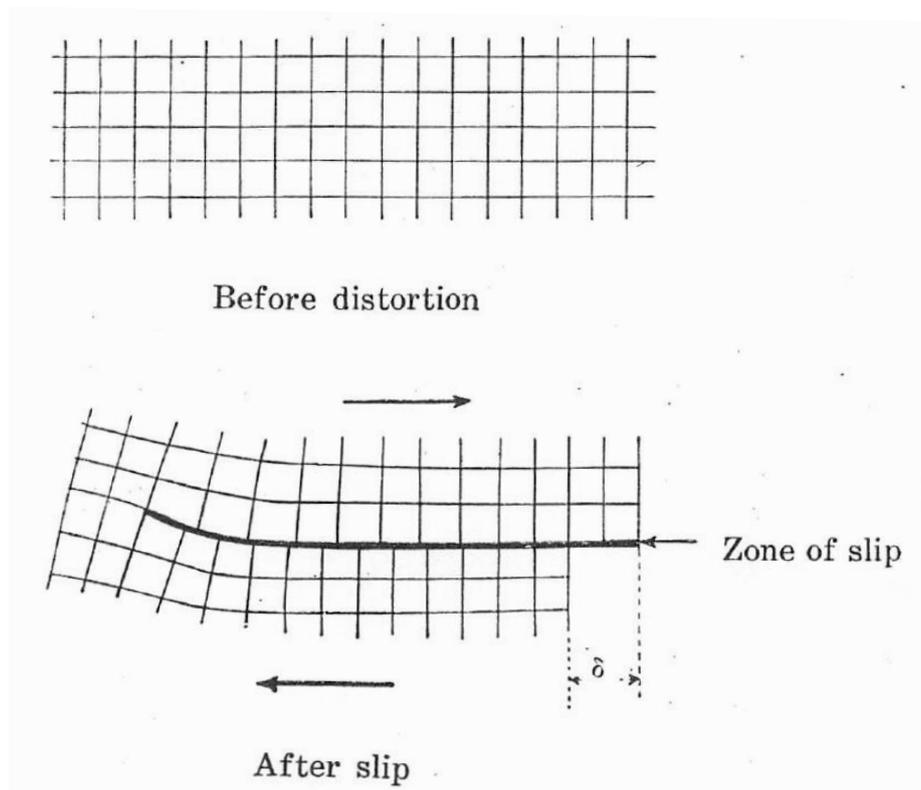


Fig. 1. Schematic diagram of crystal cross section before and after slip deformation.

1.1.4 本研究の目的

X 線ラインプロファイル解析の基本理論は 1950 年代にほぼ完成され現在も使用されているが、複雑で多岐に渡るため以下のような問題点がある。

- ・ X 線ラインプロファイル解析を体系的にまとめた入門書が存在しない。
- ・ 理論式が不適切なシチュエーションで使用されているケースが多く見受けられる。
- ・ 理論式に誤りがあるが気付かれずに長年使用されている。

そこで、本研究では X 線ラインプロファイル解析の原理をできるだけ分かりやすく解説するとともに、原理を掘り下げその使用方法や理論式の誤りについて言及する。

また、産業界では金属材料の転位密度を XRD で測定するニーズがあるが以下に示す課題がある。

- ・ 測定には約 1cm 四方の領域が必要なため微小領域の測定が困難。
- ・ 理想的な平板試料への適用がほとんどであり実用的な湾曲材料への適用ができない。
- ・ ブラストされた鋼材の深さ方向に関する詳細な解析が必要とされているが、その研究例は少ない。

これらの課題を解決するためには、理想的な試料を作製し、他の解析手法と照らし合わせて X 線ラインプロファイル解析の精度を検証すること、そして解析手法をブラッシュアップすることが必要である。

そこでまず、ミリングした純鉄粉（選択配向が無く結晶粒が十分に小さい理想的な試料）を作製して X 線ラインプロファイル解析を行い、その結果を透過型電子顕微鏡による転位組織観察と照らし合わせることで X 線ラインプロファイル解析法の精度を検証する。そしてミリングした金属を解析する際の注意点に関する検討も行う(第 3 章)。

次に、上記ミリング鉄粉を用いて作製した平板試料を通常の X 線回折法(Bragg-Brentano)と微小部 X 線回折法(Micro-focus)で測定し、微小部 X 線回折法のラインプロファイル解析結果が通常の X 線回折法と等しくなるように測定法と解析法をブラッシュアップする。

さらに、ミリング鉄粉を樹脂で固めて作製した湾曲試料を用いて X 線ラインプロファイル解析を行い湾曲試料への適用限界を調べる(第4章).

そして、ラインプロファイル解析法の精度検証が充分に行われたところで、ブラストされた鋼材について転位密度, 残留応力, 硬度の深さ方向分布を解析し, 転位密度(塑性ひずみ), 残留応力(弾性ひずみ), 硬度の関係について検討する(第5章).

これらの実験を行う過程で以下のことが期待される.

- ① X 線ラインプロファイル解析を正しく行うためのガイドラインを提示できる.
- ② 金属粉末のミリングプロセスにおける初期の転位導入過程を明らかにできる.
- ③ 微小領域の X 線ラインプロファイル解析が可能となる.
- ④ 湾曲試料に対する転位密度測定・解析のためのガイドラインを提示できる.
- ⑤ ブラスト処理加工による鉄鋼材料への弾・塑性ひずみの導入範囲とその大きさを評価する事により後工程への本処理の影響を明らかにできる.

1.2 構成

本論文はラインプロファイル解析に関する原理, 粉末試料の解析, 微小領域と湾曲試料の解析, ブラストされた鋼材の深さ方向の解析で構成されている.

第2章では転位論, X 線回折, ラインプロファイル解析の原理について示した.

第3章では, ミリング処理した粉末金属の X 線ラインプロファイル解析と TEM 観察を行い, 粉末試料の解析を正しく行うためのガイドラインを提示した.

第4章では, 微小領域や湾曲試料での X 線ラインプロファイル解析結果を通常の X 線回折法での結果と比較し, 微小領域や湾曲試料での解析におけるガイドラインを提示する.

第5章では, ブラスト処理した熱延板の深さ方向の転位密度や残留応力の分布を測定しブラスト処理による影響について示した.

参考文献

- [1] K. Yamaguchi: *Sci. Pap. I. P. C. R.*, **11**(1929), 223.
- [2] 小岩昌宏: “結晶転位論と山口珪次博士”, 金属, **84**(2014), 482.
- [3] P. B. Hirsch, R.W. Horne, M. J. Whelan: *Philos. Mag.*, **1** (1956), 677.
- [4] W. Bollmann: *Phys. Rev.*, **103**(1956), 1588.
- [5] 齋藤安俊, 北田正弘: ”金属学のルーツ—材料開発の源流を辿る”, 内田老確圃, (2002), 123.
- [6] P. Scherrer: *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, **26**(1918), 98 (in German).
- [7] Jenő Gubicza: “X-Ray Line Profile Analysis in Materials Science”, Engineering Science Reference, USA, (2014), vi.
- [8] G. K. Williamson and W. H. Hall: *Acta Metall.*, **1** (1953), 22.
- [9] B.E. Warren and B.L. Averbach: *J. Appl. Phys.*, **21** (1950), 595 ; **23** (1952), 497.
- [10] G. K. Williamson and R. E. Smallman: *Philos. Mag.*, **1** (1956), 34.
- [11] F. C. Frank: *Research Supplement 2-II* (1949), 541.
- [12] A. J. C. Wilson: *Research Supplement 2-II* (1949), 542.
- [13] A. J. C. Wilson: *Acta Cryst.*, **5** (1952), 318.
- [14] T. Ungár and A. Borbély: *Appl. Phys. Lett.* **69**(1996), 3173.
- [15] T. Ungár, S. Ott, P. G. Sanders, A. Borbély and J. R. Weertman: *Acta mater.*, **46**(1998), 3693.
- [16] T. Ungár and G. Tichy: *Phys. Status Solidi A*, **171**(1999), 425.
- [17] M.A.Krivoglas: “Theory of X-Ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals”, Plenum Press, New York, (1969).
- [18] J. A. Simmons, R. deWit and R. Bullough. (eds.): “Fundamental Aspects of Dislocation Theory”, Nat. Bur. Stand. (US), Spec. Publ. No. 317, Vol. II, Washington, DC, (1970), 1195-1221.

第2章 理論

2.1 金属の結晶学

2.1.1 金属結晶の変形と転位

純金属の結晶は主に体心立方構造(Body Center Cubic: BCC), 面心立方構造(Face Center Cubic: FCC), 細密六方構造(Hexagonal Closed Packing: HCP)である.

金属に応力をかけると原子が, すべり面(Slip plane)と呼ばれる特定の結晶面上を, すべり方向(Slip direction)と呼ばれる特定の結晶方向に移動する. すべり面とすべり方向の組み合わせをすべり系(Slip system)といい, すべり面は原子の細密面, すべり方向は原子間の最短距離に相当する. 変形の際にすべり面上の原子が次の原子へ移動するベクトルをバーガース・ベクトル(Burgers vector)といい b で表す. Table 2.1 に代表的な金属とすべり系, バーガース・ベクトルを示す.

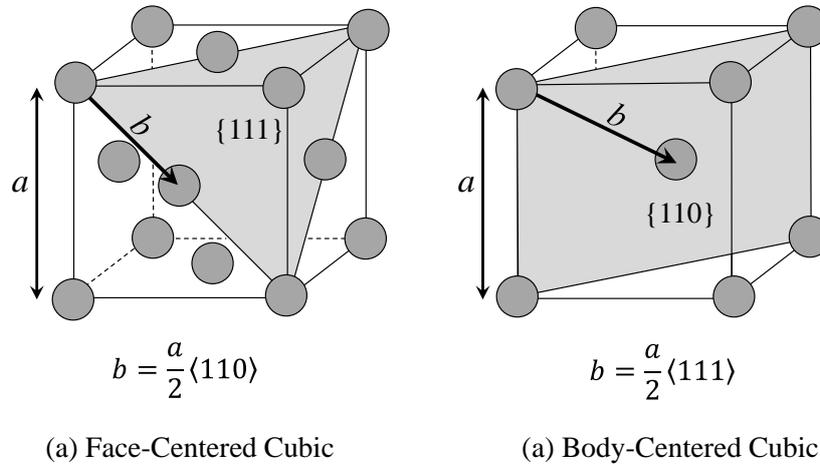


Fig. 2.1. Slip planes and slip directions.

Table 2.1 Slip systems and Burgers vectors for typical metals.

Structure	Metals	Slip system	Burgers vector
FCC	Cu, Ni, Al, γ -Fe etc.	$\{111\}\langle 110 \rangle$	$b = (a/2)\langle 110 \rangle = (a/2)\sqrt{2}$
BCC	Mo, W, α -Fe, Cr etc.	$\{110\}\langle 111 \rangle$	$b = (a/2)\langle 111 \rangle = (a/2)\sqrt{3}$

2.1.2 らせん転位と刃状転位の特徴

すべり面上を原子が移動する際には原子配列がひずんだ線状の欠陥ができ、その線欠陥がすべり面上を移動するように見える。この線欠陥を転位(dislocation)といい、すでにすべった領域とまだすべっていない領域との境界線とも定義される。

せん断応力(shear stress)ベクトル τ と平行に移動する転位を刃状転位(edge dislocation)、直行して移動する転位をらせん転位(screw dislocation)といい、両者が混合しているものを混合転位(mixed dislocation)という。

刃状転位はバーガース・ベクトルと直行しており、らせん転位は平行である。また、混合転位は直行でも平行でもない。

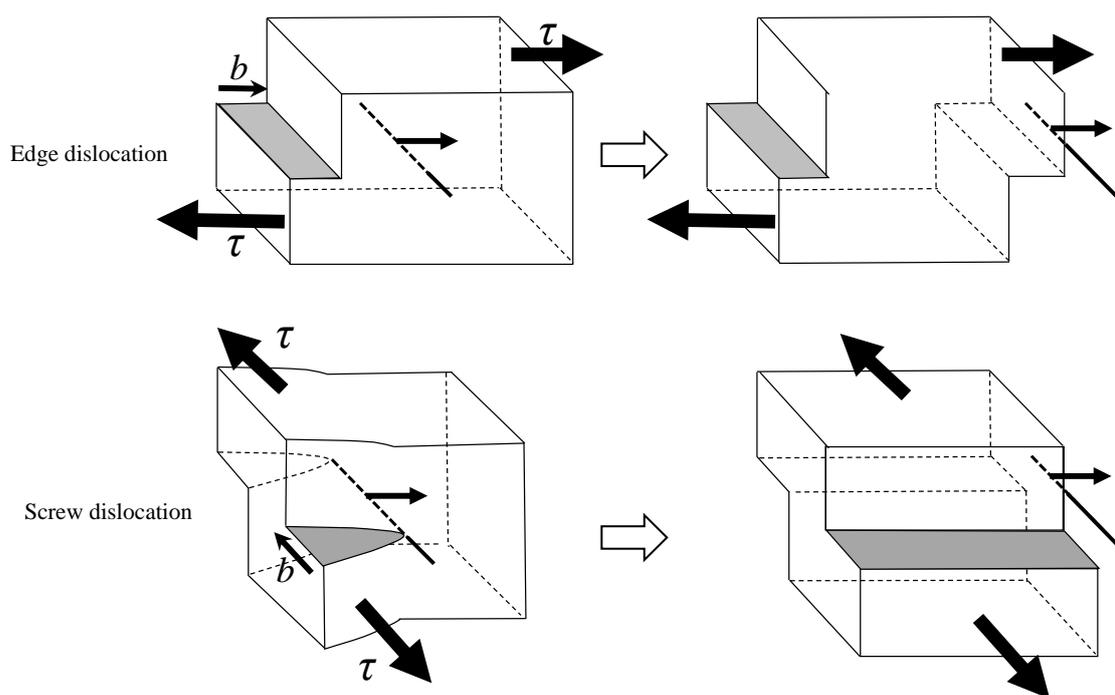
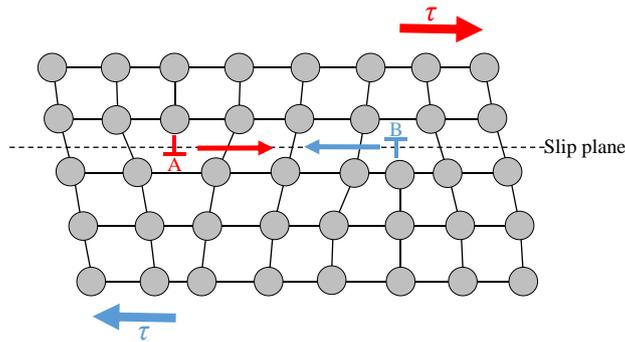
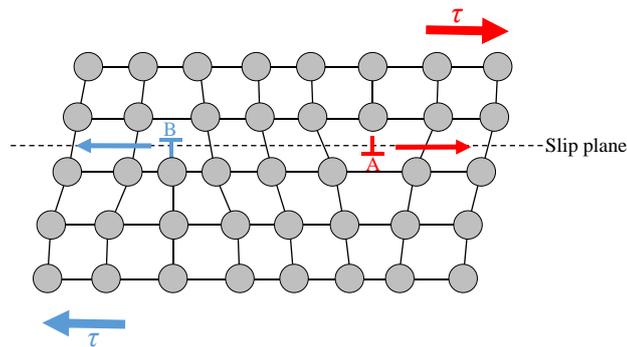


Fig. 2.2. Left-to-right motion of edge and screw dislocations under external shear stress τ and the resulting shear deformation.

Fig. 2.3 に2本の刃状転位 A, B をそれぞれ記号 \perp と \top で示す. 刃状転位の場合, 記号の縦線は余分な原子半面を, 横線はすべり方向を表す. 刃状転位以外の転位でも便宜上この記号を用いる事もある. Fig. 2.3(a) に示す方向にせん断応力 τ をかけたとき, 転位 A (\perp) は左から右に, 転位 B (\top) は右から左に動くが, この時どちらの転位の運動によっても同一のせん断変形が生じる. このような転位 A, B のうち一方を正の転位, 他方を負の転位といい, 正の転位は b , 負の転位は $-b$ のバーガース・ベクトルをもつ. 正と負の転位には引力が働いており同じすべり面上で正負の転位が出会えば合体し消滅する. 一方, Fig. 2.3(b) は Fig. 2.3(a) と刃状転位の正負が左右逆の場合であり, 図中に示す方向にせん断応力 τ をかけたとき, 正負の刃状転位はお互いに遠ざかる.



(a) Dislocations approach each other and annihilate each other.



(b) Dislocations move away from each other.

Fig. 2.3. Motion of positive and negative edge dislocations under shear stress τ .

らせん転位ではバーガース・ベクトル b と転位線方向 t が平行となる。これにより、すべり面が特定されないため進行方向に障害物などがあれば、すべり面を変えて運動する事ができる。これを交差すべり (cross slip) という。交差すべりは、積層欠陥エネルギーが大きい bcc 金属の方が fcc 金属よりもしやすい。

らせん転位の内、平行かつ同符号どうしの間には距離に反比例する大きさの反発力が働き、平行かつ異符号どうしの間には引力が働く。すべり面の異なるらせん転位どうしでは異符号であれば交差すべりで同じすべり面上に移動して合体し消滅することができる。

一方、刃状転位ではバーガース・ベクトル b と転位線方向 t が垂直となる。よって、すべり面が規定されるが、1 原子面分だけすべり面を逸脱して移動する事ができる。これを上昇運動 (climb) という。ただし、上昇運動には原子が長距離移動するための十分なエネルギー (拡散が起こるエネルギー) を必要とする。よって高温の方が上昇運動しやすい。

すべり面の異なる刃状転位どうしでは、平行かつ同符号であれば互いに上下に配列して安定になろうとする。これをポリゴン化 (polygonization) という。一方、平行かつ異符号であれば、互いに 45° の角度をなして配置して安定になろうとする。これを転位双極子 (dislocation dipole) という。

2.1.3 転位密度

転位密度は「単位体積内に存在する転位の全長」と定義され、以下の式で算出される。

ここで $\rho[\text{m}^{-2}]$ は転位密度、 $L[\text{m}]$ は転位の全長、 $V[\text{m}^3]$ は単位体積である。

$$\rho = \frac{L}{V} \quad (2.1)$$

十分な焼鈍をしても転位の完全除去は不可能であり、通常 $\rho=10^9 \sim 10^{11} \text{ m}^{-2}$ 程度の転位密度は存在している。一方、塑性変形によって強加工された金属では $\rho=10^{14} \sim 10^{16} \text{ m}^{-2}$ 程度の転位密度をもつ。

Ashby[1]は転位を SS 転位(statistically-stored dislocations)と GN 転位 (geometrically necessary dislocation) に分け、SS 転位密度と GN 転位密度の和を総転位密度と定義した。

GN 転位とは金属多結晶にひずみを与えた場合に粒界で結晶粒どうしが重なったりボイドが発生したりしないようにするため粒界近傍に蓄積される転位であり、GN 転位密度は以下の式で表される。

$$\rho_{\text{GN}} \cong \frac{\bar{\epsilon}}{4bD} \quad (2.2)$$

ここで $\bar{\epsilon}$ は引張ひずみ、 b はバーガース・ベクトルの大きさ、 D は結晶粒径である。

一方、SS 転位とは結晶中のランダムな相互捕獲によって蓄積される転位である。

X 線ラインプロファイル解析や TEM 観察から求められる転位密度は総転位密度である。GN 転位密度は EBSD による方位差から見積もる事ができ、総転位密度から GN 転位密度を差し引く事で SS 転位密度を見積もる事ができる。

2.1.4 転位の増殖

焼鈍により軟化した金属には粗い網目構造の転位（転位網）が存在する．ここに外部せん断応力を加えると転位網のうち、主すべり面上にある転位は運動しようとするが、転位網の節が転位運動のピン止め点として働くため弧を描いて張り出す．せん断応力の増加に伴い転位の張り出しも大きくなり、やがて円状（転位ループ）となり、それが何重にも繰り返されて転位は増殖される．この転位の増殖機構をフランク・リードの増殖機構と呼ぶ．

2.1.5 転位の切り合い

複数のすべり面でフランク・リード機構が生じ転位密度が増加すると、すべり面の異なる転位どうしが頻繁に出会うようになり、転位同士の相互作用を超えるほどの外力が付加されていれば転位の切り合いが起きる．

すべり面上を運動するらせん転位が林立転位（forest dislocation；注目しているすべり面を貫いている転位）と切り合う様子を Fig 2.4 に示す．図中の小さな黒い矢印は各転位のバーガス・ベクトルを示す．切り合った転位にはそれぞれステップが生じ、切られた側の転位のステップの大きさと方向は切った側の転位のバーガス・ベクトルに等しい．ステップの内、元のすべり面上にあるものをキンク(kink)、そうでないものをジョグ(jog)という．

林立転位に出会った後のらせん転位では、刃状転位(林立)と切り合った部分にはキンク(刃状転位)が生じ、(林立)らせん転位と切り合った部分にはジョグ(刃状転位)が生じる．ジョグのすべり面（格子でハッチングした部分）と運動方向は、らせん転位の運動方向と平行でないため、ジョグ部の運動は困難であり、らせん転位の運動に強い抵抗を与える．ジョグが低い場合は転位双極子を形成しジョグを引きずりながら運動するが、同符号同士で合体し巨大化したジョグは、運動のピン止めのように働くためフランク・リード源として働く．

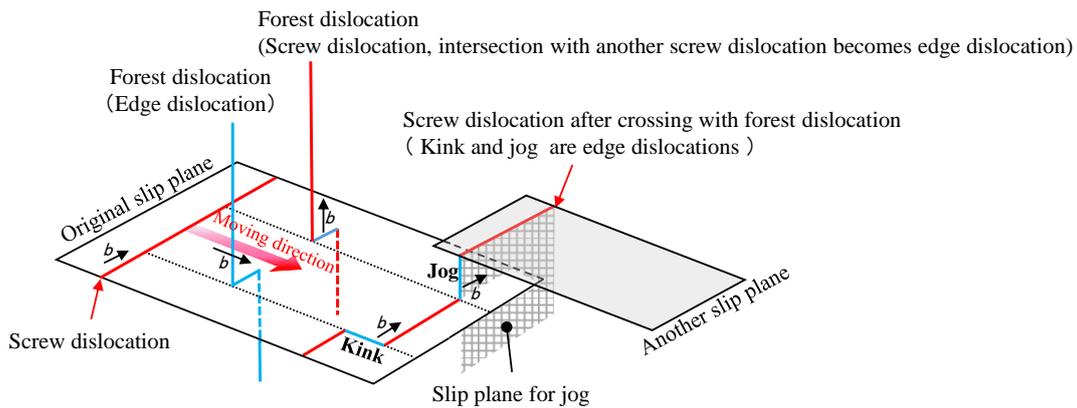


Fig. 2.4. Kink and jog caused by screw dislocation intersecting with forest dislocations. Screw dislocations are represented in red and edge dislocations in blue.

2.1.6 転位の蓄積

フランク・リード機構によって増殖された転位は、結晶粒界などの絶対的な障害物で停止する。先頭の転位が停止すると、同じフランク・リード源から発生した同一すべり面上を運動する後続の転位は、順次後ろに蓄積(pile up)していく。これらの転位のバーガース・ベクトルは同じなので転位間には反発力が働き、転位の増加にともない転位間隔も増加する。転位が蓄積すれば後続転位の運動が困難になるため変形応力が増加し巨視的な降伏応力の増大や加工硬化の原因となる。

2.1.7 動的回復

転位密度の減少過程を一般に回復 (Recovery) といい通常は熱活性化過程で起こるが、常温で起きる回復もあり、これを動的回復(dynamic recovery)という。動的回復は、らせん転位が交差すべりによってすべり面を変えて同一すべり面上で正負の転位が対消滅することによると考えられている。例えば常温で引張試験を行った場合、加工硬化率が減少する段階 (放物線硬化領域 ; parabolic hardening) では蓄積した転位が障害物から逃れるため動的回復が始まる。

2.1.8 回復による転位組織

刃状転位の対消滅の素過程には上昇運動が、らせん転位の対消滅の素過程には交差すべりが重要となる。これらは熱活性化過程で起こるため、回復は高温・長時間ほど進行しやすい。回復が起こる条件下では、異符号のらせん転位は交差すべりにより容易に対消滅する。高温では、ばらばらに存在している刃状転位の内、異符号のものは引力が働いて上昇運動により対消滅し、同符号のものはポリゴン化しやすくなる。

角度差がおよそ 15° 以下の粒界を小角粒界と呼び、とくに刃状転位の縦配列（ポリゴン化）によってあらわされる小角粒界を、小傾角粒界という。その他、2種類のらせん転位によって表される小角ねじれ粒界もあり、その中間的な粒界も存在する。

クリープなどの高温変形では、加工硬化と回復が同時におきる事で小角粒界に囲まれたサブグレインが形成する。通常、サブグレイン間の方位差は数度以下と小さい。

より低温の変形では回復がしにくくサブグレインの形成は困難となり、サブグレインよりも相互の方位差が大きく、多量の転位が絡まってできた幅広の境界が存在するセル組織が形成する。

繰り返し変形や疲労では、単純な引張変形の場合に比べて、より安定な転位組織が形成され、繰り返しの応力やひずみの条件に応じて、ベイン組織、ウォール組織、セル組織などの転位組織が形成される。ベイン組織やウォール組織は、刃状転位の双極子が密集した転位密度の高い転位壁領域と、その間のチャンネルと呼ばれる転位密度の低い領域に分かれている。ベイン組織やウォール組織ができると刃状転位双極子の運動は非常に困難になるため、塑性変形は主にチャンネル内のらせん転位の運動によって賄われる[2]。

2.1.9 ひずみの種類と評価法

応力がかかった金属のひずみには2種類ある。応力を除去すると元の形状に戻るひずみを弾性ひずみといい、応力を除去しても元の形状に戻らないひずみのことを塑性ひずみという。

Fig. 2.5 (b) のように弾性変形の際は格子がひずむため格子面間隔が変化する。これによるピークのシフト量を利用したのがX線残留応力解析である。

一方で塑性変形の際は、転位によるひずみ場（格子のひずんだ部分）とひずんでいない部分との共存により Fig. 2.5(c)の矢印で示すような格子面間隔のばらつきが生じる。これによるピークのブロードニングを利用したのがX線ラインプロファイル解析である[3]。

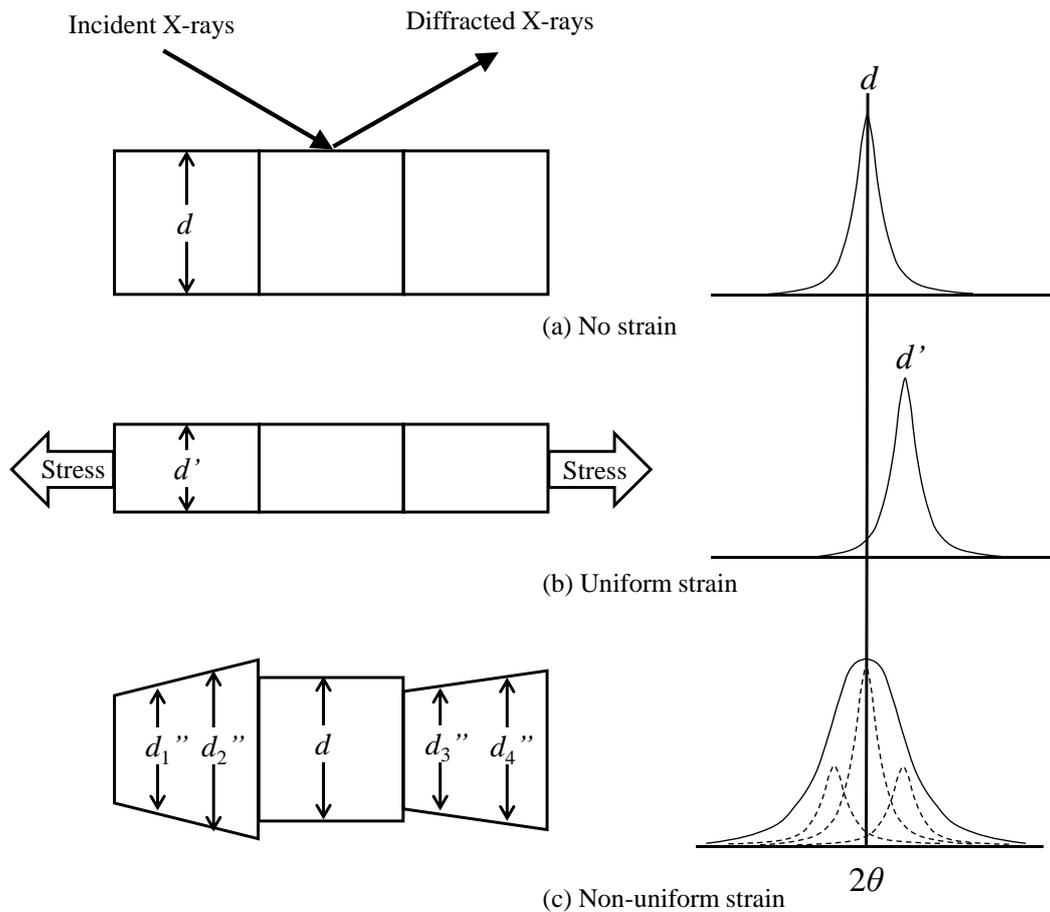


Fig. 2.5. Relationship between crystal strains and peak profiles.

2.1.10 粒子, 結晶粒, 結晶子

粒子, 結晶粒, 結晶子の関係をFig. 2.6に示す. 粒子(Particle)とは, 小さなバルク一個を指し通常は多結晶である. 結晶粒(Grain)とは, そのバルク内で結晶方位の異なる境界 (粒界) で区切られた単結晶の部分指す. さらにX線回折における結晶子(Crystallite)とは, 結晶粒内にあり転位壁などの欠陥で囲まれた格子面間隔の揃った領域(Coherent diffracting domain) もしくは Coherently scattering domainともいう)である[4, 5]

図の結晶子の部分はカリティーンによる模式図を参照したが, これはかなり誇張したものであり実際にはこのようなブロックが存在しているわけではない.

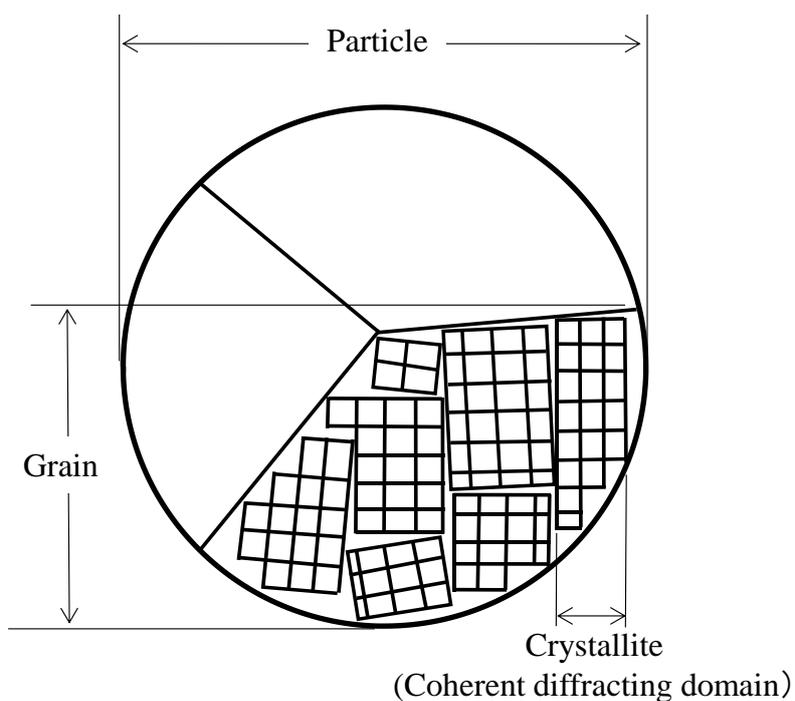


Fig. 2.6. Schematic diagram of particle, grains and crystallites.

2.2 X線回折の概要

2.2.1 装置光学系

本論文で使用した X 線回折の光学系は集中法(Bragg-Brentano method)と微小部法(Micro-focus method)であり、共に試料への入射角と回折角度が等しい θ - 2θ 測定 (対称反射法) を行った。

集中法はもっとも一般的な光学系であり Fig. 2.7(a)に示す多くのスリットで X 線の発散を抑える事で回折角の分解能を高めている。

一方、微小部法は、試料の特定位置を狙う事を目的とした光学系で、Fig. 2.7(b)に示すように入射側のコリメーターで X 線を微小に絞ることで試料への X 線照射領域を小さくしている。検出される回折 X 線の量が少ないため強度を弱める原因となる受光側のスリットを省き広範囲の回折線を複数本同時に測定する事ができる 2次元半導体検出器を備えている。

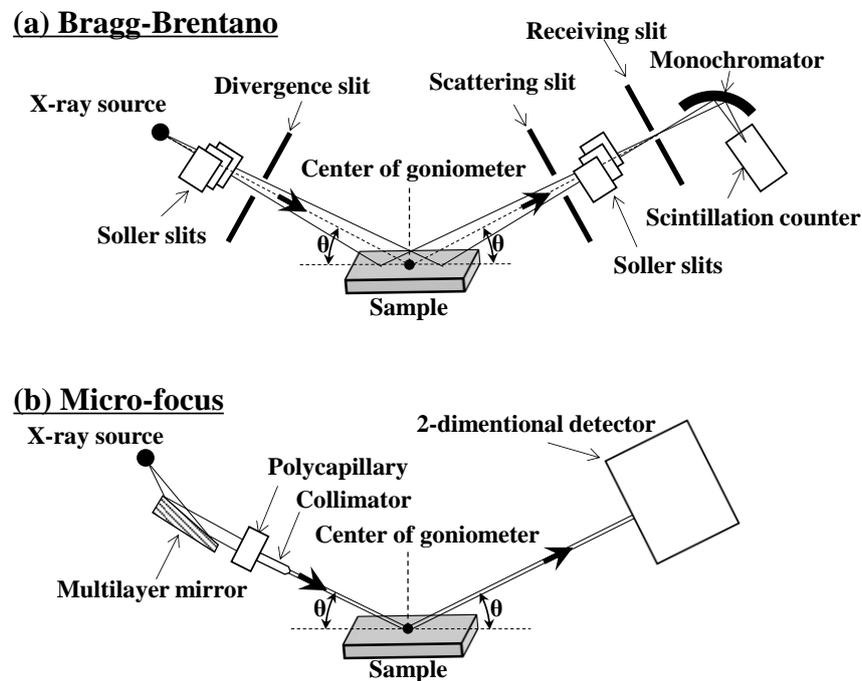


Fig. 2.7. Schematic diagram of optical system.

2.2.2 回折の条件 (Bragg の式)

Fig. 2.8 の○で示す同種の原子が面間隔 d_{hkl} で平行に並んでおり，そこに単一波長 λ の平行な X 線が角度 θ で入射し角度 θ で出射する場合，格子面 P_1 を通る波 1 に比べ格子面 P_2 を通る波 2 は $AC + CB = 2d_{hkl} \sin\theta$ だけ長い距離を進む．これにより波 2 は 1 に比べ $2d_{hkl} \sin\theta$ 分だけ位相が遅れて出射される．この時の光路差 $2d_{hkl} \sin\theta$ が X 線の波長 λ の整数倍，つまり

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (n \text{ は整数}) \quad (2.3)$$

であれば，出射波 1 と 2 の位相が揃い互いに強め合う．この関係を「ブラッグ(Bragg)の条件」という[6]．ただし，ブラッグ条件からわずかにずれても比較的弱い回折は生じるため，実際にはある程度の幅をもった回折ピークが得られる．

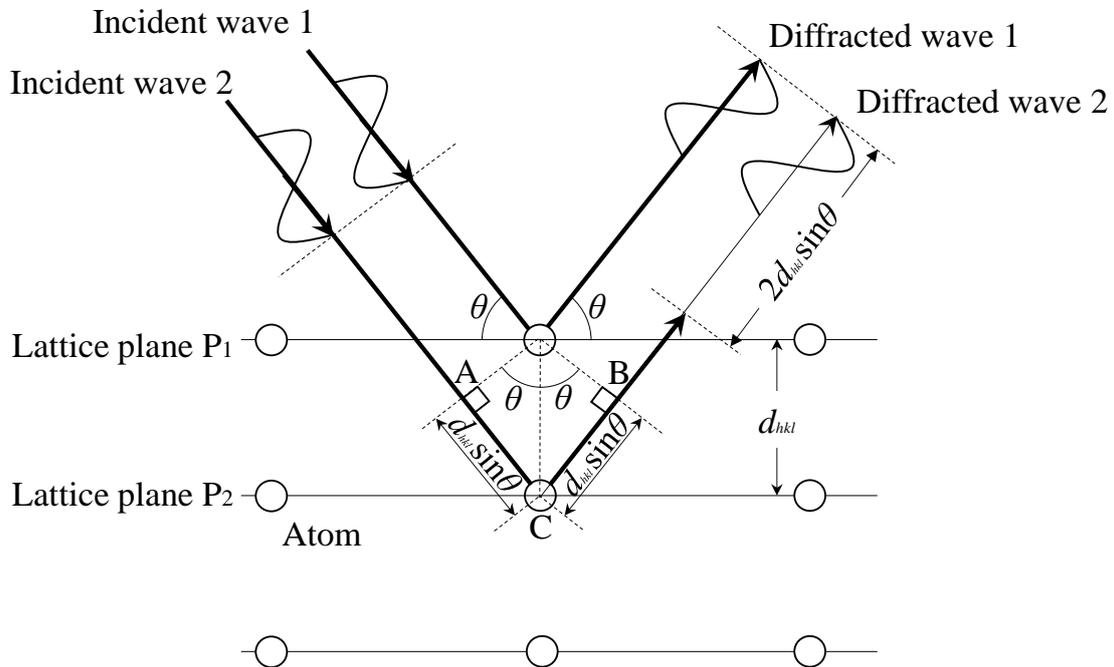


Fig. 2.8. Diffraction of X-ray by a crystal.

2.2.3 逆空間でのピーク位置と幅

X線回折パターンの回折ピークの位置と幅は、X線源の波長により変化することから、ラインプロファイル解析では実用的ではないため逆空間で表すようになっている。

回折ピーク位置 $2\theta_B[\text{degree}]$ は、ブラッグの条件式を変形させた式 $d^*=1/d=2\sin\theta_B/\lambda=g=K$ より逆空間での表記に変換する事ができる。一方、ピーク幅 $\Delta 2\theta[\text{degree}]$ は、 $1[\text{degree}]$ 未満の場合、以下の近似式より逆空間での表記に変換する事ができる。この式では $\Delta 2\theta$ の単位は degree から radian に変換する必要がある。

$$\Delta K = (\Delta 2\theta) \cos\theta_B / \lambda \quad (2.4)$$

この近似式はブラッグの条件式 $K=2\sin\theta/\lambda$ を θ で微分すれば $dK/d\theta=2\cos\theta/\lambda$ となり、 $dK\approx(2d\theta)\cos\theta/\lambda$ として求める事ができるが、ここでは幾何学的に求める方法を説明する。

ある結晶の hkl 面においてブラッグ角 $2\theta_0$ で回折したピークが幅をもったときの様子を逆空間で示すと Fig. 2.9(a) のようになる。このとき、逆格子の原点を 000 とし、 hkl 逆格子点 P が、回折ピーク幅の分 $2\Delta S$ だけ上下方向にのびているとする。のびの半分(下方に ΔS ; 回折ピークの左半分)だけに注目すると、エヴァルト(Ewald)球の中心が E_0 から E_1 に移動し、回折角は $2\theta_0$ から $2\theta_1$ になる。Fig. 2.9(b) に示す原点 000 , E_0 , E_1 からなる二等辺三角形は鋭角 $\Delta\theta$ が微小なため二つの低角はほぼ直角となり $\angle E_1E_0Q$ は幾何学的関係により近似的に θ_0 となる。

直角三角形 E_0 , E_1 , Q に注目すると E_0E_1 間の距離は $(1/\lambda)\sin\Delta\theta \approx (1/\lambda)\Delta\theta$ なので、 EQ 間の距離は近似的に $(\Delta\theta/\lambda)\cos\theta_0$ となる。EQ に対応するのが Fig. 2.9(a) の $(1/2)\Delta S$ なので以下の式が成立する[7].

$$\frac{1}{\lambda}\Delta\theta \cdot \cos\theta_0 = \frac{1}{2}\Delta S \quad (2.5)$$

この式を変形すると以下の式が得られ ΔS と θ_0 をそれぞれ ΔK と θ_B にすると(2.4)式となる。

$$\Delta S = (\Delta 2\theta) \cos\theta_0 / \lambda \quad (2.6)$$

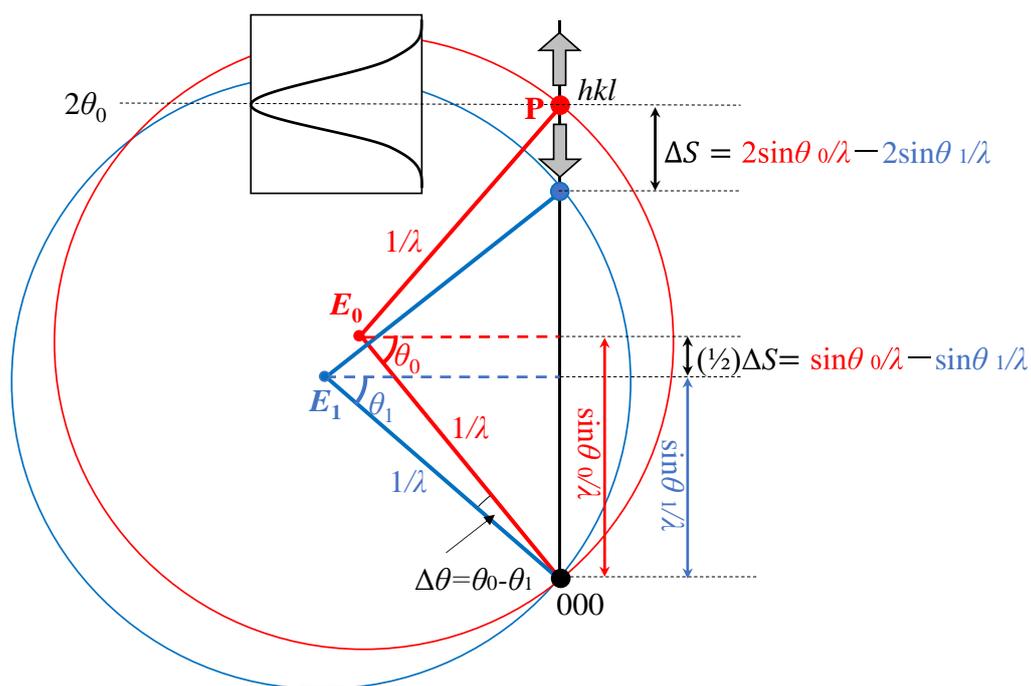


Fig. 2.9. (a) Elongation of reciprocal lattice points and Ewald sphere.

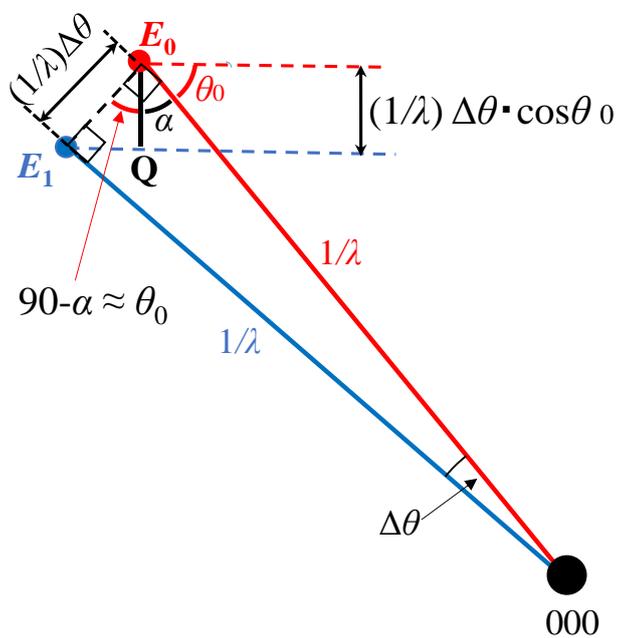


Fig. 2.9. (b) Enlarged view of the isosceles triangle with $\Delta\theta$ as an acute angle in Figure 2.9(a).

2.2.4 結晶子サイズによる幅広がり(Scherrer の式)

結晶子サイズが100nm以下の場合、回折ピークは結晶子サイズが減少するに従い広がりを示すようになり5nm以下となると観測できず非晶質と類似のX線散乱強度曲線（ハローパターン）となる[8]。ここでは、結晶子サイズとピーク幅との関係について述べる。

Fig. 2.10 において、反射面に対して正確に角 θ_B をとっている入射 X 線 A, D, M の散乱 X 線 A', D', M' は、それらの位相が完全に一致し完全な干渉を生じる。

次に、 θ_B よりも少しずれていて大きい入射角度 θ_1 をもつ入射 X 線の場合、例えば表面による散乱 B' が、 m 番目の格子面による散乱 L' と $(m+1)\lambda$ の行路差を生ずる場合を考える。この場合には、結晶内の中間 ($m/2$ 番目付近) の格子面によって散乱される波は、表面による散乱波 B' と半波長[実際には(整数+1/2) λ]の行路差をもつことになり、互いに打ち消し合う。

結晶全体についてみると、結晶の上半分によって散乱される波は、下半分によって散乱される波と打ち消し合って消衰することになる。したがって、 $2\theta_1$ 方向に回折される散乱 X 線の強度はゼロとなる。

θ_B よりも少しずれて小さい入射角度 θ_2 の場合も同様に、回折される散乱 X 線の強度もゼロとなる。この角度 θ_2 では、下方の m 番目の格子面によって散乱される波 N' が表面によって散乱される波 C' に対して、 $(m-1)\lambda$ の行路差をもつ。これらのことは、 $2\theta_B$ 付近の $2\theta_1$ より小さく $2\theta_B$ より大きい角度方向に回折される X 線散乱強度はゼロでなく Fig. 2.11(a)の破線で示すように θ_B のときの最大を示す分布をもったプロファイルをもつことを示している。

Fig. 2.11(a) の回折 X 線のピークプロファイルにおいて、ピークの幅は、結晶の厚さ t が薄くなるほど増大する事が判明している。これらの関係は、シェラー (Scherrer) の式として与えられている。

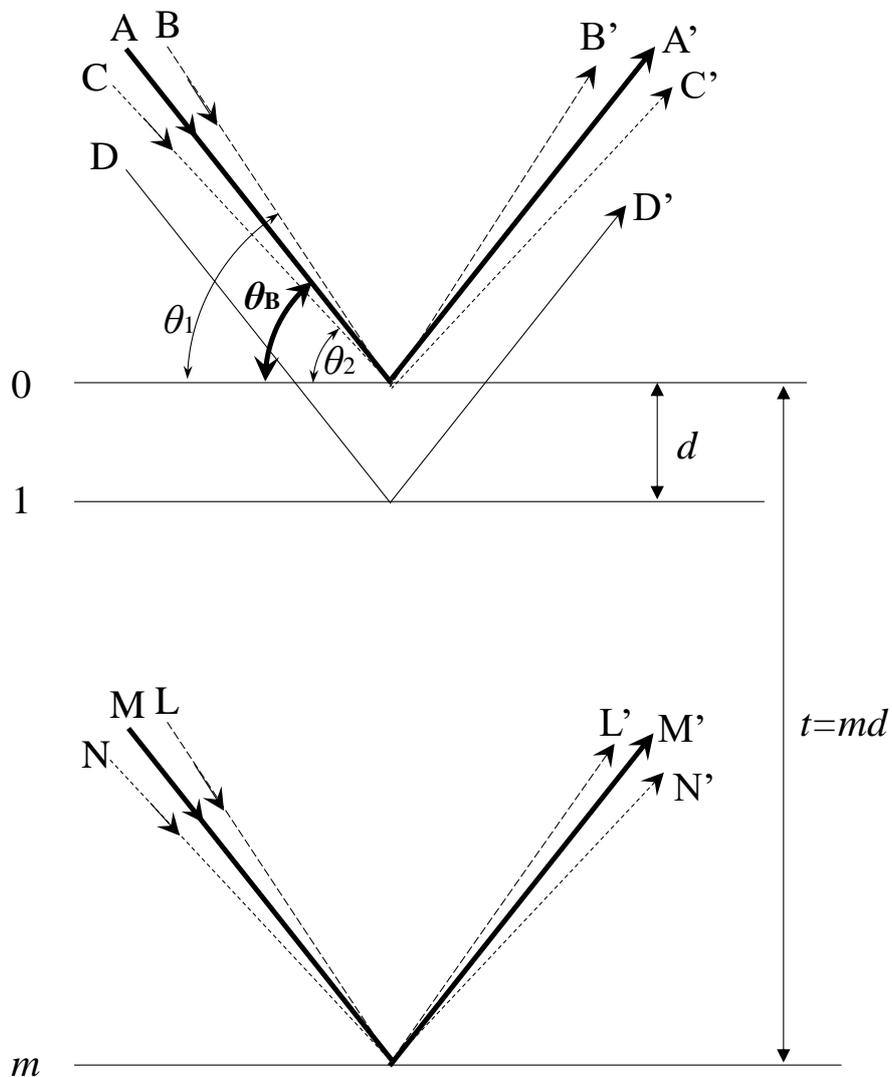


Fig. 2.10. Relationship between X-ray reflections and lattice planes in a crystallite of thickness t .

シェラーの式の導出法にはいくつかあるが視覚的に理解しやすい方法で説明する。

回折ピークを Fig. 2.11(a)のような三角形に見立てると、その三角形の積分幅 β は強度が 0 になる両端の回折角の差($2\theta_1 - 2\theta_2$)の半分の値となり、Fig. 2.11(b)に示す回折ピークの実際の積分幅 β_{actual} に近い値となる事から以下の式(2.7)が導かれる。Fig. 2.11(c) は半値幅 FWHM を示す参考図である。

$$\beta_{\text{actual}} \cong \beta = \frac{2\theta_1 - 2\theta_2}{2} = \theta_1 - \theta_2 \quad (2.7)$$

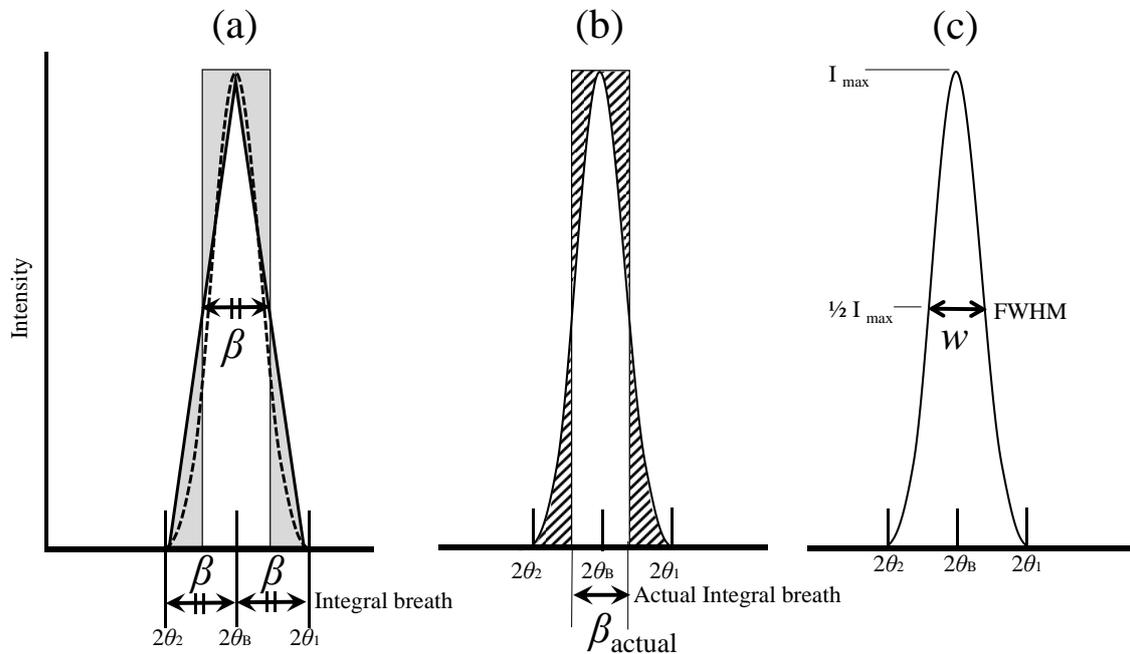


Fig. 2.11. Schematic diagram comparing (a) β : integral breadth of diffraction profile as an isosceles triangle, (b) β_{actual} : actual integral breadth of diffraction profile and (c) w : FWHM of diffraction profile.

これら2つの回折角に対する行路差は、結晶の全厚さについて次式で与えられる。

$$2t \sin \theta_1 = (m + 1)\lambda \quad (2.8a)$$

$$2t \sin \theta_2 = (m - 1)\lambda \quad (2.8b)$$

両辺同士の引き算で m を消して変形すると

$$t(\sin \theta_1 - \sin \theta_2) = \lambda \quad (2.9)$$

積和公式を使って変形すると

$$2t \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda \quad (2.10)$$

θ_1 および θ_2 とも θ_B にきわめて近く近似的に以下の関係が成立し

$$\theta_1 + \theta_2 = 2\theta_B \quad (2.11)$$

次式の近似的関係も成り立つ。

$$\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \quad (2.12)$$

(2.10)に(2.7), (2.11), (2.12)を代入すると(2.13), (2.14)を経てシェラーの式(2.15)が導かれる[9,10].

$$2t \cos\left(\frac{2\theta_B}{2}\right) \left(\frac{\beta}{2}\right) = \lambda \quad (2.13)$$

$$t\beta \cos \theta_B = \lambda \quad (2.14)$$

$$t = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (2.15)$$

シェラーはLaue関数をGauss型関数で近似し、Gauss型関数の半値幅 w によって線幅の拡がりを定義した。Gauss型関数の積分幅 β と半値幅 w の間には以下の関係がある。

$$w = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \beta = 0.94\beta \quad (2.16)$$

$$\beta = \frac{w}{0.94} \quad (2.17)$$

よって、半値幅を使用した場合のシェラーの式は以下となる。ここで K はシェラー定数と呼ぶ。半値幅でなく積分幅を使用した場合は $K=1$ である。

$$t = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta_B} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (2.18)$$

これに対し、ブラッグはLaue関数の正確な半値幅を数値計算で求め $K=0.89$ とした[11]。

シェラーの式から求まる結晶子サイズ t は見かけの値（深さ方向の厚み）であり具体的な形状で定義した結晶子サイズ p と以下の関係がある。このときにもシェラー定数 K が使用される。

$$p = Kt \quad (2.19)$$

(2.19)式を(2.15)式に代入すると形状を定義したときのシェラーの式(2.20)が求まる。ただし、この式の K はピーク幅を半値幅でなく積分幅で評価した場合に限られる。

$$p = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (2.20)$$

さまざまな形状を定義したシェラー定数を Table 2.2 に示す。ただし、この表では「結晶子サイズ p 」を「結晶子の体積 $V_{\text{crystallite}}$ の立方根」で定義している。また、 K_β は積分幅から導かれた結晶子サイズに対するシェラー定数であり、 K_k は Warren-Averbach 法などのフーリエ係数から導かれた結晶子サイズに対するシェラー定数である。

Table 2.2 Values of the integral-breadth (K_β) and variance-slope (K_k) Scherrer constants for various shapes. The indices h, k and l are to be interpreted as $|h|, |k|$, and $|l|$, and as arranged in the order $h \geq k \geq l$; $H = h + k + l, N = h^2 + k^2 + l^2$.

Crystallite shape	K_β		K_k	
	$h \geq k + l$	$h \leq k + l$	$h \geq k + l$	$h \leq k + l$
Sphere	$\frac{4}{3} \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} = 1.0747$		$\left(\frac{9\pi}{16}\right)^{1/3} = \frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} = 1.2090$	
Cube	$\frac{6h^3}{N^{1/2}[6h^2 - 2(k+l)h + kl]}$		$\frac{H}{N^{1/2}}$	
Tetrahedron	$\frac{2h}{3^{1/3}N^{1/2}}$	$\frac{H}{3^{1/3}N^{1/2}}$	$\frac{3h}{3^{1/3}N^{1/2}}$	$\frac{3H}{2 \times 3^{1/3}N^{1/2}}$
Octahedron	$\frac{2H^3}{6^{1/3}N^{1/2}[H^2 + (k+l)H + 2kl]}$	$\frac{2H^3}{6^{1/3}N^{1/2}(2H^2 - N)}$	$\frac{3h}{6^{1/3}N^{1/2}}$	$\frac{3H}{2 \times 6^{1/3}N^{1/2}}$

Table 2.2 のシェラー定数を使用して求めた結晶子サイズ p は言い換えれば立方体の辺長で定義された結晶子サイズ D_{cube} であり、球や多角形で定義した結晶子サイズを求める場合には以下の式を使用する[12].

$$\text{球の直径} \quad D_{\text{sphere}} = \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} p \cong 1.2407 p \quad (2.21a)$$

$$\text{立方体の辺長} \quad D_{\text{cube}} = p \quad (2.21b)$$

$$\text{四面体の辺長} \quad D_{\text{Tetrahedron}} = 2^{1/2} \times 3^{1/3} p \cong 2.0396 p \quad (2.21c)$$

$$\text{八面体の辺長} \quad D_{\text{Octahedron}} = \frac{6^{1/3}}{2^{1/2}} p \cong 1.2849 p \quad (2.21d)$$

「体積 $V_{\text{crystallite}}$ の立方根で定義した結晶子サイズ p 」と「球の直径で定義した結晶子サイズ D_{sphere} 」との間には以下の関係があり、この式から (2.21a) が導かれる。

$$\begin{aligned} V_{\text{crystallite}} = p^3 &= \frac{4}{3}\pi \left(\frac{D_{\text{sphere}}}{2}\right)^3 \\ &= \left(\frac{\pi}{6}\right) D_{\text{sphere}}^3 \end{aligned} \quad (2.22)$$

結晶子サイズは実際には均一ではなく分布をもっている。そこで結晶子サイズの分布を求める方法について説明する。

見かけの体積加重平均の結晶子サイズ $\langle t \rangle_{\text{vol}}$ と面積加重平均の結晶子サイズ $\langle t \rangle_{\text{area}}$ を球状結晶子と定義し、それぞれ次式の $\langle D_V \rangle$ と $\langle D_A \rangle$ で表す。

$$\begin{aligned} \langle D_V \rangle = D_{\text{sphere}} &= \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} p = \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} K_{\beta} \langle t \rangle_{\text{vol}} = \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \frac{4}{3} \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} \langle t \rangle_{\text{vol}} \\ &= \frac{4}{3} \langle t \rangle_{\text{vol}} \end{aligned} \quad (2.23a)$$

$$\begin{aligned} \langle D_A \rangle = D_{\text{sphere}} &= \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} p = \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} K_{\text{k}} \langle t \rangle_{\text{area}} = \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} \langle t \rangle_{\text{area}} \\ &= \frac{3}{2} \langle t \rangle_{\text{area}} \end{aligned} \quad (2.23b)$$

粒子サイズ分布は対数正規分布関数で表現される事が多いため次式を使用する.

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} (\ln \sigma) x} \exp\left[-\frac{(\ln x - \ln m)^2}{2(\ln \sigma)^2}\right] \quad (2.24)$$

この式からは、さらに以下の(2.25)式が導かれる[13]. ここで m は中央値であり σ は標準偏差である.

$$\langle D_V \rangle = m \exp\left[\frac{7}{2}(\ln \sigma)^2\right] \quad (2.25a)$$

$$\langle D_A \rangle = m \exp\left[\frac{5}{2}(\ln \sigma)^2\right] \quad (2.25b)$$

$\ln \sigma$ の値は、(2.25a)式と(2.25b)の両辺同士の割り算で m を消して変形すると(2.26a)を経由して(2.26b)から求まり、この値を(2.25b)式に代入すれば(2.26c)より m の値も求まる.

$$\frac{\langle D_V \rangle}{\langle D_A \rangle} = \frac{m}{m} \exp\left[\left(\frac{7}{2} - \frac{5}{2}\right) (\ln \sigma)^2\right] = \exp[(\ln \sigma)^2] \quad (2.26a)$$

$$\ln \sigma = \sqrt{\ln(\langle D_V \rangle / \langle D_A \rangle)} \quad (2.26b)$$

$$m = \frac{\langle D_A \rangle}{\exp\left[\frac{5}{2}(\ln \sigma)^2\right]} \quad (2.26c)$$

見かけの面積加重平均結晶子サイズ $\langle t \rangle_{\text{area}}$ と体積加重平均結晶子サイズ $\langle t \rangle_{\text{vol}}$ を、それぞれ 25 nm, 40 nm と仮定した場合の球状結晶子サイズ $\langle D_A \rangle$, $\langle D_V \rangle$ と $\ln \sigma$, m の値を Table 2.3 に、それに対応する対数正規分布関数 $\varphi(x)$ のグラフを Fig. 2.12 に示す.

Table 2.3 List of assumed apparent size $\langle t \rangle_{\text{area}}$ and $\langle t \rangle_{\text{vol}}$ and the derived parameters of crystallite size assuming spherical shape, $\langle D_A \rangle$ and $\langle D_V \rangle$, the variance and the median of the size distribution function, σ and m for this calculation.

$\langle t \rangle_{\text{area}} / \text{nm}$	$\langle t \rangle_{\text{vol}} / \text{nm}$	$\langle D_A \rangle / \text{nm}$	$\langle D_V \rangle / \text{nm}$	$\ln \sigma$	m / nm
25	40	37.5	53.3	0.59	15.5

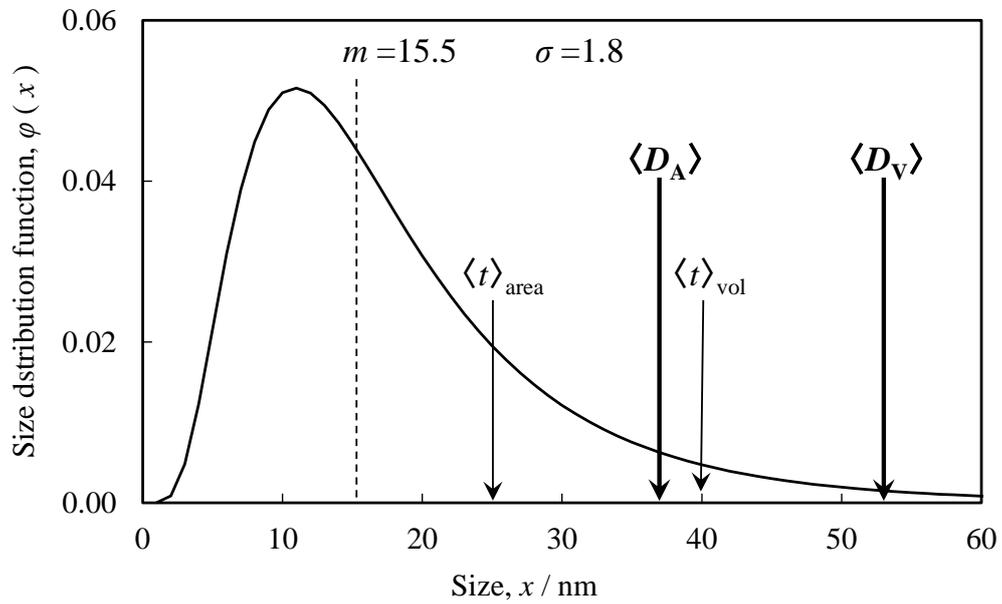


Fig. 2.12. The size distribution function for Table 2.3 where median and different average size values are indicated in the figure.

2.2.5 格子ひずみによる幅広がり

X線回折ピークは、結晶子サイズだけでなく格子ひずみによっても広がりを示す。

hkl 面の平均面間隔を $\langle d_{hkl} \rangle$ として、面間隔 d_{hkl} の平均値からのずれを $\Delta d_{hkl} = d_{hkl} - \langle d_{hkl} \rangle$

と定義し、ブラッグの式 $d = \lambda/2\sin\theta$ を θ で微分すると、

$$dd/d\theta = (\lambda/2)(-\cos\theta/\sin^2\theta) = -(\lambda/2\sin\theta)/\tan\theta = -d/\tan\theta \text{ となり } d\theta \approx -(dd/d)\tan\theta \text{ より}$$

以下の関係が導かれる。

$$\Delta 2\theta = -2 \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} \tan\theta = -2\varepsilon \tan\theta \quad (2.27)$$

この式より、ひずみ ε に分布があれば回折ピーク幅 $\Delta 2\theta$ にも同様な分布がある事が予想される。そこで Stokes と Wilson は、この $\Delta 2\theta$ を等方的なひずみによる積分幅とした場合、ひずみ分布の積分幅 ξ との間に以下の関係がある事を示した[14].

$$\Delta 2\theta = 2\xi \tan\theta \quad (2.28)$$

この関係は面間隔の確率分布の具体的な形式によらず成立し、一様分布（矩形分布）や正規分布（Gauss 分布）が仮定される事があるが後者で仮定される場合が多い[15]. ひずみの上限が ε_{\max} で下限が $-\varepsilon_{\max}$ の一様分布であると仮定すると、ひずみ分布の積分幅は $\xi = \varepsilon_{\max} - (-\varepsilon_{\max}) = 2\varepsilon_{\max}$ となる事から、以下の式で表される[14,16].

$$\Delta 2\theta = 2 \cdot 2\varepsilon_{\max} \tan\theta = 4\varepsilon_{\max} \tan\theta \quad (2.29)$$

一方、ひずみ分布が以下の Gauss 関数の形状であると仮定すると

$$\text{Gauss 関数} \quad : f_N(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.30)$$

Gauss 関数での標準偏差 σ は、平均自乗ひずみの平方根 $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}$ に相当し、ひずみ分布の積分幅は $\xi = 1/f_N(0) = \sqrt{2\pi}\sigma = \sqrt{2\pi\langle \varepsilon^2 \rangle} = \sqrt{2\pi} \cdot \varepsilon_{\text{standard deviation}} \approx 2.5\varepsilon_{sd}$ となる事から、以下の式でも表される[17,18].

$$\Delta 2\theta = 2 \cdot \sqrt{2\pi\langle \varepsilon^2 \rangle} \tan\theta \approx 5\varepsilon_{sd} \tan\theta \quad (2.31)$$

平均自乗ひずみ(ε^2)は“弾性異方性 (Elastic anisotropy)” のため結晶方位によって値が異なる。弾性異方性とは結晶方位により弾性定数やヤング率 E_{hkl} が変化する性質である。

立方晶では, Fig. 2.13 の角度 $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ 示される hkl 方位のヤング率 E_{hkl} は, 以下の式で表される[19]. この式で S_{11}, S_{12}, S_{44} は弾性コンプライアンスであり α, β, γ は角度 $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ で示される hkl の方向余弦 $\cos\alpha_1, \cos\beta_1, \cos\gamma_1$ である。

$$\frac{1}{E_{hkl}} = S_{11} + (2S_{12} - 2S_{11} + S_{44})(\alpha^2\beta^2 + \beta^2\gamma^2 + \gamma^2\alpha^2) \quad (2.32)$$

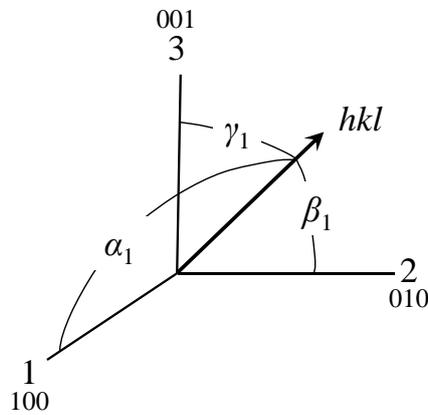


Fig. 2.13 Relationship between hkl orientation and axis/angle.

立方晶において方向余弦 α, β, γ と面指数 hkl には以下の関係が成立する。

$$\alpha = \cos\alpha_1 = h/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad \beta = \cos\beta_1 = k/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad \gamma = \cos\gamma_1 = l/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

これを(2.32)式に代入すると以下の式が求まる。

$$\frac{1}{E_{hkl}} = S_{11} + (2S_{12} - 2S_{11} + S_{44}) \frac{h^2k^2 + k^2l^2 + l^2h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (2.33)$$

これにより面指数ごとのヤング率を算出することができる。

平均自乗ひずみ $\langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle$ は以下の式で表される[20,21].

$$\langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle \cong \frac{\rho C_{hkl} b^2}{4\pi} f(\eta) \quad (2.34)$$

ここで ρ , b , C_{hkl} はそれぞれ, 転位密度, バーガース・ベクトル, 転位のコントラスト・ファクターである. $f(\eta)$ は Wilkens function と呼ばれており, 以下の式で表される.

$\eta \leq 1$ では

$$\begin{aligned} f(\eta) = & -\ln \eta + \left(\frac{7}{4} - \ln 2\right) + \frac{512}{90\pi} \frac{1}{\eta} + \frac{2}{\pi} \left(1 - \frac{1}{4\eta^2}\right) \int_0^\eta \frac{\arcsin V}{V} dV \\ & - \frac{1}{\pi} \left(\frac{769}{180} \frac{1}{\eta} + \frac{41}{90} \eta + \frac{2}{90} \eta^3\right) \sqrt{1 - \eta^2} - \frac{1}{\pi} \left(\frac{11}{12} \frac{1}{\eta^2} + \frac{7}{2} + \frac{1}{3} \eta^2\right) \arcsin \eta + \frac{1}{6} \eta^2 \end{aligned} \quad (2.35a)$$

$\eta \geq 1$ では

$$f(\eta) = \frac{512}{90\pi} \frac{1}{\eta} - \left(\frac{11}{24} + \frac{1}{4} \ln 2\eta\right) \frac{1}{\eta^2} \quad (2.35b)$$

である. ここで η は以下の式で表される. ここで R_e^* は転位の有効カットオフ半径である.

$$\eta = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{1}{4}\right) \frac{L}{R_e^*} \quad (2.36)$$

L が小さい領域においては以下の近似式で $\langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle$ を表す事ができる.

$$\langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle \cong \frac{\rho C_{hkl} b^2}{4\pi} \ln\left(\frac{R_e}{L}\right) \quad (2.37)$$

(2.34)と(2.37)とでは転位の有効カットオフ半径の定義が異なっており以下の関係がある。

$$R_e = (\exp 2)R_e^* = 7.39R_e^* \quad (2.38)$$

この R_e^* は転位配列にも関与する。仮に転位のひずみ場が互いに遮蔽し合うと格子中のトータルひずみ量は低くなり R_e^* の値は小さくなる。

転位のひずみ場の遮蔽は以下に示す“転位配置パラメーター”の式として表される。この R_e^* の定義が(2.38)式のどちらであるか明記されていない文献が多いので注意が必要である。

$$M^* = R_e^* \sqrt{\rho} \quad (2.39)$$

Fig. 2.14 に示すように転位が双極子や小傾角粒界を形成しているときは転位のひずみ場の遮蔽が強くなり M^* の値は小さくなる。

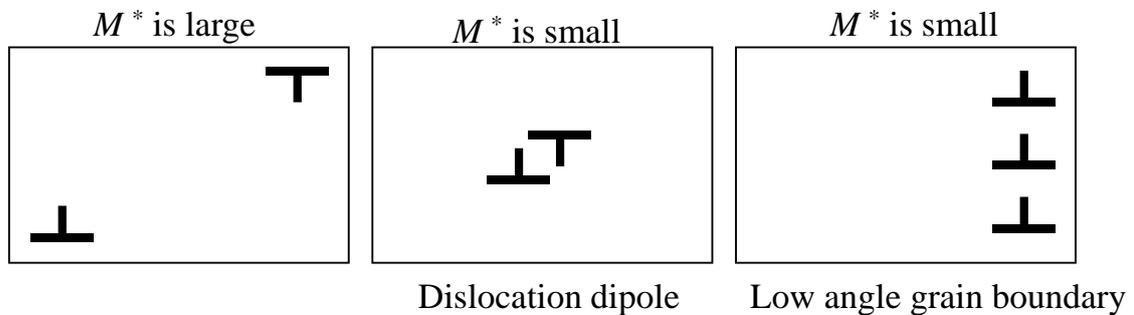


Fig. 2.14. Schematic illustration of some arrangements of dislocations yielding to weak or strong screening of the strain fields and the corresponding small or large value of the dislocation arrangement parameter M^* , respectively.

M^* の値が小さいほど回折ピークの形状はテールの長い Lorentz 関数寄りの形状に近づき、遮蔽が弱く M^* の値が大きいくほど Gauss 関数寄りの形状に近づく。ただし、純粋な Lorentz 関数や Gauss 関数には決してならない[22].

$1/\sqrt{\rho}$ は転位間の平均距離を表す．よって $M^* = R_e^* \sqrt{\rho} < 1$ ならば， $R_e^* < 1/\sqrt{\rho}$ となり，転位間距離 ($1/\sqrt{\rho}$) が転位の有効カットオフ半径 R_e^* よりも小さい，つまり転位どうしが非常に接近している事になる．この事から， $M^* < 1$ ならば，転位双極子や小傾角粒界などの発達を示唆するともいわれている．

ピーク幅の広がりには面指数 hkl により異なり，その要因は前述した “Elastic anisotropy (弾性異方性)” と，これから述べる “Strain anisotropy (ひずみ異方性)” である．

単結晶の場合，“Strain anisotropy” はコントラストファクター $C_{hkl} = C_{hkl}(g_{hkl}, b, l, c_{ij})$ で算出できる．この関数は回折ベクトル g_{hkl} ，バーガース・ベクトル b ，転位線ベクトル l ，弾性スティフネス c_{ij} に依存する．刃状転位の場合を例に “Strain anisotropy” について Fig. 2.15 で説明する． (hkl) 回折ピークの場合，バーガース・ベクトル b と回折ベクトル g_{hkl} が直行しており $g_{hkl}b=0$ の状態である．このとき， (hkl) 面の格子面間隔は揃っておりピーク幅は狭い．一方， $(h'k'l')$ 回折ピークの場合，バーガース・ベクトル b と回折ベクトル g_{hkl} が平行であり $g_{hkl}b \neq 0$ の状態になっている．このとき， $(h'k'l')$ 面の格子面間隔は不均一なため回折角の異なる複数の回折ピークが足し合わさる事でピーク幅が広がる[23]．

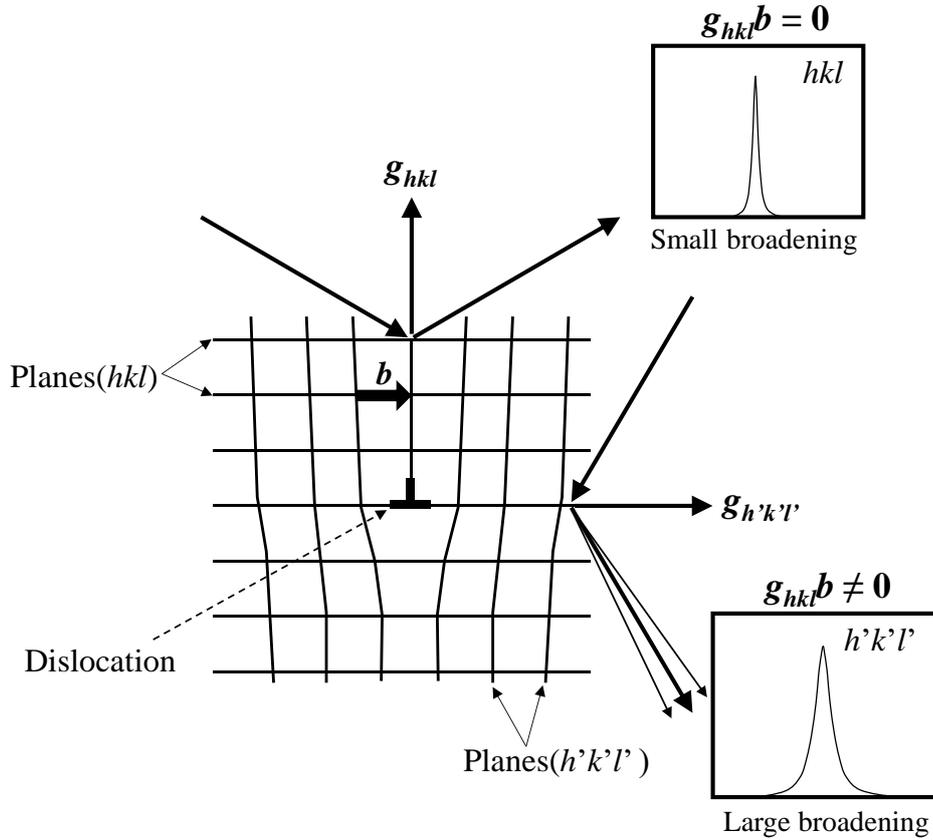


Fig. 2.15. Schematic diagram of "strain anisotropy" in edge dislocation.
 (The region shown in the figure corresponds to the dislocation core, so diffraction does not actually occur in this region.)

多結晶で集合組織がなく、全ての可能なすべり系に転位が均等に存在する場合は、 C_{hkl} の代わりに平均コントラスト・ファクター \bar{C}_{hkl} が適用できる。 \bar{C}_{hkl} は結晶系によって異なり立方晶の場合は次式で表される[24].

$$\bar{C}_{hkl} = A + BH^2 \quad (2.40)$$

$$H^2 = \frac{h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (2.41)$$

A と B は弾性定数と転位キャラクター（刃状や、らせん転位）に依存するパラメーターである。仮に h, k, l の内 2 つが 0 の場合、2 項目が消えて $\bar{C}_{h00}=A$ となる。したがって、 $\bar{C}_{h00} \neq 0$ の場合は、以下の式で表す事ができる。ここで $q=-B/A$ である。

$$\bar{C}_{hkl} = A \left[1 - \left(-\frac{B}{A} \right) H^2 \right] = \bar{C}_{h00} (1 - qH^2) \quad (2.42)$$

\bar{C}_{h00} はらせん転位、刃状転位それぞれについて、A. Borbély により開発されたソフトウェア ANIZC[25] から求められるが、以下の式からも求められる。

$$\bar{C}_{h00} = a[1 - \exp(-A_i/b)] + cA_i + d \quad (2.43)$$

ここで、 $A_i=2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$ は Zener 異方性比で、 C_{11}, C_{12}, C_{44} は弾性スティフネスである。 a, b, c, d は A_i と C_{12}/C_{44} によって異なり $A_i=0.5 \sim 8$ の場合は Table 2.4a, 2.4b[26] から選択し、 $A_i=0.1 \sim 0.5$ の場合は Table 2.4c, 2.4d[27] から選択する。 A_i と C_{12}/C_{44} を弾性コンプライアンスで表すと、それぞれ $2(S_{11}-S_{12})/S_{44}$ と $-S_{12}S_{44}/(S_{11}^2+S_{11}S_{12}-2S_{12}^2)$ である。

f.c.c. の場合、 $A_i=0.5 \sim 8$ のときは、らせん転位での a, b, c, d は C_{12}/C_{44} に依存しないが、刃状転位では C_{12}/C_{44} に大きく依存する。

Table 2.4a The parameters a, b, c, d for \bar{C}_{h00} in the f.c.c. crystal (in the case of $A_i=0.5 \sim 8$)

	screw	edge			
	independent of C_{12}/C_{44}	$C_{12}/C_{44}=0.5$	$C_{12}/C_{44}=1$	$C_{12}/C_{44}=2$	$C_{12}/C_{44}=3$
a	0.1740	0.1312	0.1687	0.2438	0.2635
b	1.9522	1.4284	2.0400	2.4243	2.1880
c	0.0293	0.0201	0.0194	0.0172	0.0186
d	0.0662	0.0954	0.0926	0.0816	0.0731

また、b.c.c.の場合、 $A_i = 0.5 \sim 8$ のときは、らせん転位での a, b, c, d は C_{12}/C_{44} による依存が ($C_{12}/C_{44} = 0.5, 1, 2$ 間で) わずかであるが、刃状転位では C_{12}/C_{44} に大きく依存する。

Table 2.4b The parameters a, b, c, d for \bar{C}_{h00} in the b.c.c. crystal (in the case of $A_i = 0.5 \sim 8$)

	screw		edge	
	$C_{12}/C_{44}=1$	$C_{12}/C_{44}=0.5$	$C_{12}/C_{44}=1$	$C_{12}/C_{44}=2$
a	0.1740	1.4948	1.6690	1.4023
b	1.9522	25.671	21.124	12.739
c	0.0293	0.0	0.0	0.0
d	0.0662	0.0966	0.0757	0.0563

f.c.c. $[a/2\langle 110 \rangle \{111\}]$ の場合、 $A_i = 0.1 \sim 0.5$ のときも、らせん転位での a, b, c, d は C_{12}/C_{44} に依存しない。

Table 2.4c The parameters a, b, c, d for \bar{C}_{h00} in the $a/2\langle 110 \rangle \{111\}$ slip system. (in the case of $A_i = 0.1 \sim 0.5$)

	screw	edge			
	independent of C_{12}/C_{44}	$C_{12}/C_{44}=0.5$	$C_{12}/C_{44}=1$	$C_{12}/C_{44}=2$	$C_{12}/C_{44}=3$
a	0.0454	0.0737	0.0659	0.0552	0.0493
b	0.1704	0.1712	0.1551	0.1411	0.1399
c	0.1056	0.0901	0.0930	0.1057	0.1179
d	0.0221	0.0275	0.0274	0.0279	0.0286

b.c.c. $[a/2\langle 111 \rangle \{110\}]$ の場合、 $A_i = 0.1 \sim 0.5$ のとき、らせん転位での a, b, c, d は C_{12}/C_{44} に強く依存する。

表 2.4d The parameters a, b, c, d for \bar{C}_{h00} in the $a/2\langle 111 \rangle \{110\}$ slip system. (in the case of $A_i = 0.1 \sim 0.5$)

	screw				
	$C_{12}/C_{44}=0.5$	$C_{12}/C_{44}=1$	$C_{12}/C_{44}=2$	$C_{12}/C_{44}=3$	$C_{12}/C_{44}=5$
a	0.0736	0.0624	0.1264	0.1271	0.1321
b	0.2822	0.2236	0.385	0.3591	0.3334
c	0.1342	0.1532	0.0845	0.0842	0.0783
d	0.0264	0.024	0.0249	0.0233	0.0216

	edge				
	$C_{12}/C_{44}=0.5$	$C_{12}/C_{44}=1$	$C_{12}/C_{44}=2$	$C_{12}/C_{44}=3$	$C_{12}/C_{44}=5$
a	0.0565	0.04901	0.03768	0.03181	0.02702
b	0.1548	0.1327	0.10732	0.09116	0.07624
c	0.0821	0.08528	0.10115	0.11696	0.14048
d	0.02432	0.02382	0.02373	0.02269	0.02075

一方, q もらせん転位, 刃状転位それぞれについて \bar{C}_{h00} と同様の式(2.44)で算出できる.
 $A_i=0.5\sim 8$ の場合の a, b, c, d は Table 2.5a, 2.5b から選択し, $A_i=0.1\sim 0.5$ の場合は Table 2.5c, 2.5d から選択する.

f.c.c.の場合, $A_i = 0.5\sim 8$ のとき, らせん転位での a, b, c, d は C_{12}/C_{44} に依存しないが, 刃状転位は依存する.

$$q = a[1 - \exp(-A_i/b)] + cA_i + d \quad (2.44)$$

Table 2.5a The parameters a, b, c, d for q in the f.c.c. crystal.
(in the case of $A_i = 0.5\sim 8$)

	screw	edge			
	independent of C_{12}/C_{44}	$C_{12}/C_{44}=0.5$	$C_{12}/C_{44}=1$	$C_{12}/C_{44}=2$	$C_{12}/C_{44}=3$
a	5.4252	4.0327	4.8608	5.8282	6.3398
b	0.7196	0.8846	0.8687	0.8098	0.7751
c	0.0690	0.0986	0.0896	0.0828	0.0813
d	-3.1970	-2.8225	-3.4280	-4.297	-4.8129

また, b.c.c.の場合, $A_i = 0.5\sim 8$ のとき, らせん転位, 刃状転位ともに a, b, c, d は C_{12}/C_{44} に依存するが刃状転位の方は依存が少ない[26].

Table 2.5b The parameters a, b, c, d for q in the b.c.c. crystal
(in the case of $A_i = 0.5 \sim 8$)

	screw			edge		
	$C_{12}/C_{44}=0.5$	$C_{12}/C_{44}=1$	$C_{12}/C_{44}=2$	$C_{12}/C_{44}=0.5$	$C_{12}/C_{44}=1$	$C_{12}/C_{44}=2$
a	7.5149	8.6590	6.0725	5.3020	7.2361	8.8331
b	0.3818	0.3730	0.4338	1.0945	0.9285	0.8241
c	0.0478	0.0424	0.0415	0.1540	0.1359	0.1078
d	-4.9826	-6.074	-3.5021	-4.1841	-5.7484	-7.0570

f.c.c. $[a/2\langle 110 \rangle \{111\}]$ の場合, $A_i=0.1 \sim 0.5$ のとき, らせん転位での a, b, c, d は C_{12}/C_{44} に依存しないが刃状転位は強く依存する.

Table 2.5c The parameters a, b, c, d for q in the $a/2\langle 110 \rangle \{111\}$ slip system.
(in the case of $A_i = 0.1 \sim 0.5$)

	screw		edge		
	independent of C_{12}/C_{44}	$C_{12}/C_{44}=0.5$	$C_{12}/C_{44}=1$	$C_{12}/C_{44}=2$	$C_{12}/C_{44}=3$
a	48.5946	43.4223	43.41	43.3221	43.3401
b	0.0713	0.0739	0.0744	0.07568	0.0771
c	10.3165	6.9926	7.6463	8.6402	9.2576
d	-54.6536	-483544	-48.9061	-49.6478	-50.1819

b.c.c. $[a/2\langle 111 \rangle \{110\}]$ の場合, $A_i=0.1 \sim 0.5$ のとき, らせん転位では a, b, c, d は C_{12}/C_{44} への依存が($C_{12}/C_{44}=0.5, 2, 3, 5$ 間で)少なく $C_{12}/C_{44}=1$ のときの値は, $C_{12}/C_{44}=0.5, 2, 3, 5$ のときとほとんど変わらない.

Table 2.5d The parameters a, b, c, d for q in the $a/2\langle 111 \rangle \{110\}$ slip system.
(in the case of $A_i = 0.1 \sim 0.5$)

	screw			edge		
	$C_{12}/C_{44}=1$	$C_{12}/C_{44}=0.5$	$C_{12}/C_{44}=1$	$C_{12}/C_{44}=2$	$C_{12}/C_{44}=3$	$C_{12}/C_{44}=5$
a	54.1422	45.89136	45.86721	44.80338	45.14885	46.18657
b	0.0731	0.0691	0.06885	0.07067	0.07123	0.07320
c	9.7907	9.09972	10.20281	11.87255	13.46823	15.16578
d	-58.5520	-53.08442	-53.96221	-54.17248	-55.52068	-57.58587

代表的な立方晶物質の \bar{C}_{h00} と q の値をTable 2.6に示す[28].

Table 2.6 The values of \bar{C}_{h00} and q for several pure cubic crystals in the cases of edge and screw dislocations.

	\bar{C}_{h00} (edge / screw)	q (edge / screw)
Al	0.201 / 0.184	0.38 / 1.35
Cu	0.308 / 0.303	1.65 / 2.38
Ni	0.265 / 0.265	1.38 / 2.21
Au	0.332 / 0.284	1.56 / 2.31
Ag	0.309 / 0.292	1.62 / 2.35
Fe	0.255 / 0.301	1.28 / 2.67
Nb	0.120 / 0.167	-3.67 / 0.77
Ta	0.216 / 0.264	0.61 / 2.41

Modified Williamson-Hall 法などから実験的に求めた q_{exp} と計算から求めた q_{edge} および q_{screw} との間には, $q_{\text{edge}} < q_{\text{exp}} < q_{\text{screw}}$ の関係がある事から, らせん転位の割合は次式で求められる.

$$f_{\text{screw}} = 1 - f_{\text{edge}} = \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{edge}}}{q_{\text{screw}} - q_{\text{edge}}} \quad (2.45)$$

ただし, 転位は通常, 純粋な刃状転位とらせん転位のみで構成されてはいない. よって純粋ならせん転位の割合を算出しているわけではないという事に注意しなければならない [28].

2.2.6 装置光学系による幅拡がり

回折ピークのプロファイルには、結晶子サイズや格子ひずみだけでなく装置光学系に由来する幅拡がりも含まれている。Table 2.7 に集中法光学系で回折プロファイルが拡がる原因を列挙する[29,30,31].

Table 2.7 Factors of broadening of diffraction peak profiles measured by Bragg-Brentano method.

Error type	Factor	Influence
Systematic Error	X-ray focus size	Large
	Receiving slit size	Large
	Flat specimen	Middle
	Vertical divergence	Large
	Specimen transparency	Middle
Device Adjustment	Specimen displacement	Small
	Thermal expansion of X-ray tube	Small
Sample Adjustment	Sample surface shape	Large
	Specimen thickness	Middle
	Thermal expansion of specimen	Small
Machine Accuracy	Misalignment of goniometer	Small
	Gear backlash	Small
	Thermal expansion of metals	Small
	Control system	Small

Fig. 2.16 にプロファイルが拡がる6つの要因 (①X線焦点サイズ, ②平板効果, ③垂直発散効果, ④吸収効果, ⑤受光スリット幅, ⑥偏心) と, それらの要因による最終的な回折ピークのプロファイルを視覚的に示す. 横軸 ε は理論的な回折角 $2\theta_B$ からのずれ量 (角度) を示す [32, 33].

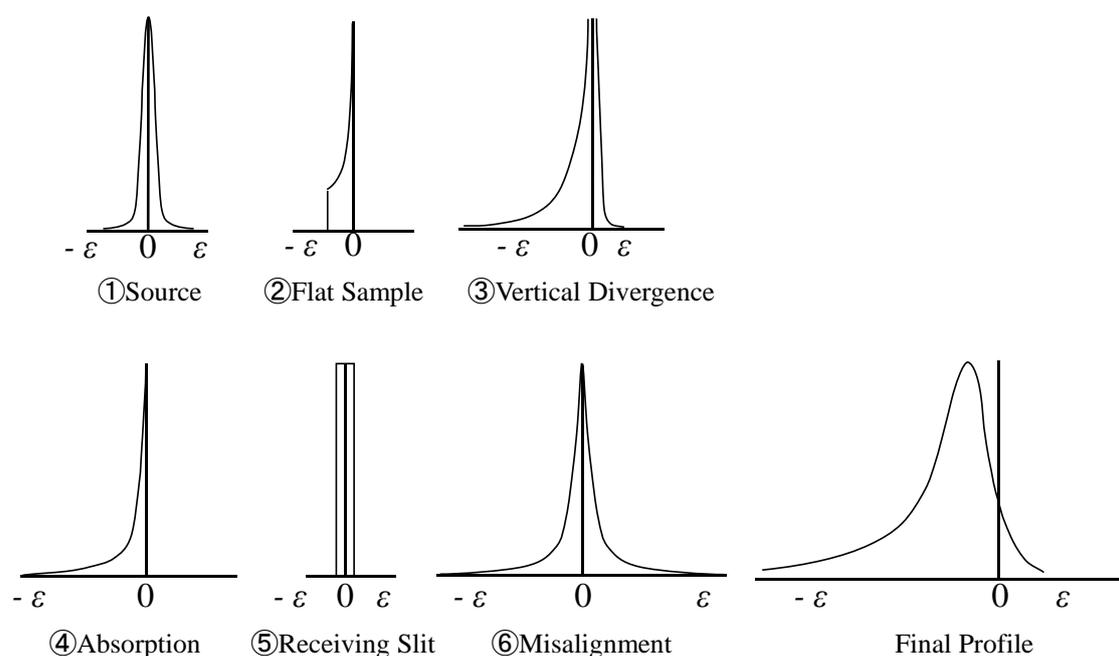


Fig. 2.16. The six instrumental weight functions for typical experimental conditions.

装置光学系による回折ピークの半値幅を擬 Voigt 関数でフィッティングすると回折角の増加につれ Gauss 関数寄りの形状から Lorentz 関数寄りの形状に変化する傾向がわかる。低角度側での幅広がり（の主な要因は受光スリットのサイズで、高角度側での幅広がり（の主な要因は入射する X 線源の波長分散（波長が単一でなく分布をもつこと）であるといわれている[32,34].

集中法ではファインフォーカスの X 線管球を使用したり取り出し角度を小さくしたりすると実行焦点サイズが小さくなり回折プロファイルも鋭くなる。一方、フィラメントやターゲット面が劣化すると回折プロファイルが広がる。

回転対陰極の場合、バイアス電流にともない実効焦点サイズが変化する。

平行ビーム光学系では、入射側モノクロメーターなどで発散角を小さくすれば鋭いピークプロファイルが得られる。X 線焦点に起因する誤差は回折角には影響しない。

垂直発散による誤差は大きく低角度側で顕著であるため、低角度領域でのピークを測定する際には開口角の小さいソーラスリットを使用すべきである[35].

受光スリットを小さくすると回折ピークの幅を減少させる事ができ、平行ビーム光学系を使用すると試料高さや試料透過による影響を減少させることができるといわれている。さらに平行ビーム光学系では受光スリットを従来型でなくソーラースリット型にしてもピーク幅は減少する[36]。2次元検出器を用いた微小部法の場合、検出器の距離を長くすると分解能を上げる事ができ、ビームサイズと収束を小さくすると幅拡がりを減少させる事ができる[37]。

2.3 物理プロファイルの抽出

2.3.1 $K\alpha_2$ 成分の除去

通常 X 線源には $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ 線の両方が含まれており、回折ピークがブロードな場合、両者が重なるため測定後に $K\alpha_2$ を取り除く必要がある。Rachinger の方法は、高速で処理できる事から一般的に利用されている。これは $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ 線の強度比が 2 : 1 で、さらに回折プロファイルが互いに近似であるという前提条件のもと、回折角が $\Delta 2\theta_r$ だけずれていると近似すると、実測回折プロファイル $I(2\theta)$ は、以下の式で表される。

$$I(2\theta) = i(2\theta) + \frac{1}{2}i(2\theta + \Delta 2\theta_r) \quad (2.46)$$

$$\Delta 2\theta_r = 2 \tan \theta \cdot \frac{\Delta \lambda}{\lambda(K\alpha_1)} \quad (2.47)$$

ここで、 $i(2\theta)$ と $i(2\theta + \Delta 2\theta_r)$ は、それぞれ $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ 線による回折プロファイル、 $\Delta \lambda$ は $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ 線の波長の差、 $\lambda(K\alpha_1)$ は $K\alpha_1$ 線の波長を示す[38, 39].

実際には $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ 線の強度比は光学系によって異なり 2 : 1 であるとは限らない。よって標準試料を使用してあらかじめ $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ 線の強度比を記録しておき、試料を測定するときには記録しておいた強度比で $K\alpha_2$ 線を除去する事が好ましい。

2.3.2 試料・装置・物理プロファイルの関係

測定試料のピークプロファイルには装置光学系によるピークプロファイルが含まれているため、標準試料を測定して得たピークプロファイルで除去し、物理プロファイルだけを抽出する必要がある。

一般に、試料を測定して得られる回折ピークのプロファイル $h(x)$ は、装置光学系由来のプロファイル $g(x)$ と物理プロファイル $f(x)$ の畳み込みであり、以下の式で表される[40].

$$h(x) = \frac{1}{A} \int g(z)f(x-z) dz \quad (2.48)$$

ここで A は $f(y)$ のピークプロファイルの面積で、 $y=x-z$ である。畳み込みを* (アスタリスク) で表し、以下の式で表される場合もある。

$$h(x) = g(x) * f(x) \quad (2.49)$$

装置光学系由来のプロファイル $g(x)$ は標準試料を測定する事により求める事ができ、もっとも多く使用されている標準試料は、格子ひずみや結晶子サイズによる幅広がりや X 線吸収による非対称なピーク広がりや X 線吸収による透過効果の影響が少なく、ピーク本数も多い LaB_6 である。一般的に標準試料は試料と X 線吸収に近いものが選ばれており、X 線吸収が小さな試料に対しては KCl が使用される場合もある[41].

2.3.3 Stokes 法によるデコンボリューション

測定試料のピークプロファイル $h(x)$ と標準試料（装置光学系由来）のピークプロファイル $g(x)$ から物理プロファイル $f(x)$ を抽出する方法の一つとして Stokes 法がある。

$f(x)$, $h(x)$, $g(x)$ の複素フーリエ係数は周期を a として以下で表される。

$$f(y) = \sum_n F(n) e^{-2\pi i n (y/a)} \quad (2.50a)$$

$$g(z) = \sum_{n'} G(n') e^{-2\pi i n' (z/a)} \quad (2.50b)$$

$$h(x) = \sum_{n''} H(n'') e^{-2\pi i n'' (x/a)} \quad (2.50c)$$

これらを(2.48)式に代入し形状に関係のない部分を除去すると以下の関係式が得られる。

$$F(n) = \frac{H(n)}{G(n)} \quad (2.51)$$

フーリエ係数には一般的に実部と虚部が存在するため以下のようなになる。

$$F_r(n) + F_i(n) = \frac{H_r(n) + iH_i(n)}{G_r(n) + iG_i(n)} \quad (2.52)$$

右辺の分母と分子に $G_r(n) - iG_i(n)$ を掛けて実部と虚部に分けると以下となる。

$$F_r(n) = \frac{H_r(n)G_r(n) + H_i(n)G_i(n)}{G_r^2(n) + G_i^2(n)} \quad (\text{実部}) \quad (2.53)$$

$$F_i(n) = \frac{H_i(n)G_r(n) - H_r(n)G_i(n)}{G_r^2(n) + G_i^2(n)} \quad (\text{虚部})$$

試料の物理プロファイル $f(y)$ は以下の式により合成される[42].

$$f(y) = \sum_n [F_r(n) \cos 2\pi n y/a + F_i(n) \sin 2\pi n y/a] \quad (2.54)$$

2.3.4 関数によるデコンボリューション

測定された回折ピークは以下のようなピーク関数でフィッティングする事ができる。

ここで W は半値幅であり下付きの G は Gauss, L は Lorentz, V は Voigt を示す。

$$\text{Gauss 関数} : f_G(x) = \frac{e^{-\frac{4(\ln 2)x^2}{W_G^2}}}{W_G \sqrt{\frac{\pi}{4 \ln 2}}} \quad (2.55a)$$

$$\text{Lorentz 関数} : f_L(x) = \frac{2}{\pi} \frac{W_L}{4x^2 + W_L^2} \quad (2.55b)$$

$$\text{Voigt 関数} : f_V(x) = \frac{2 \ln 2}{\pi^{3/2}} \frac{W_L}{W_G^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left(\sqrt{\ln 2} \frac{W_L}{W_G}\right)^2 + \left(\sqrt{4 \ln 2} \frac{x}{W_G} - t\right)^2} dt \quad (2.55c)$$

試料と標準試料の両方とも Gauss 関数でフィッティングした場合、それぞれの半値幅を W_{hG} , W_{gG} とすると以下の式で物理プロファイルの半値幅 W_{fG} が求められ、Gauss 関数の式(2.55a)に代入すればデコンボリューション後の物理プロファイル $f(x)$ が求まる[40].

$$W_{fG}^2 = W_{hG}^2 - W_{gG}^2 \quad (2.56)$$

同様に試料と標準試料の両方とも Lorentz 関数でフィッティングした場合、それぞれの半値幅を W_{hL} , W_{gL} とすると以下の式で物理プロファイルの半値幅 W_{fL} が求められ、Lorentz 関数の式(2.55b)に代入すればデコンボリューション後の物理プロファイル $f(x)$ が求まる。

$$W_{fL} = W_{hL} - W_{gL} \quad (2.57)$$

また, 試料と標準試料の両方とも Voigt 関数でフィッティングした場合, それぞれの Gauss 成分を W_{hG} , W_{gG} , Lorentz 成分を W_{hL} , W_{gL} とすると以下の式で物理プロファイルの W_{fG} , W_{fL} が求められる.

$$W_{fG}^2 = W_{hG}^2 - W_{gG}^2 \quad (2.58)$$

$$W_{fL} = W_{hL} - W_{gL} \quad (2.59)$$

また以下の近似式で Voigt 関数の半値幅が得られる[43,44].

$$W_{fV} \approx \frac{1}{2} \left\{ 1.0692W_{fL} + \sqrt{0.86639W_{fL}^2 + 4W_{fG}^2} \right\} \quad (2.60)$$

(2.56)~(2.59)の式は積分幅でも成立する. ピーク関数 $f(x)$ の積分幅 B を, $B=(\text{ピーク面積}) / (\text{ピーク高さ})=1/f(0)$ から算出すると以下に示す半値幅 W と積分幅 B の関係式が求まる.

$$\text{Gauss 関数} : B_G = W_G \sqrt{\frac{\pi}{4 \ln 2}} \quad (2.61a)$$

$$\text{Lorentz 関数} : B_L = W_L \frac{\pi}{2} \quad (2.61b)$$

よって積分幅を使用するときのピーク関数は以下で表される.

$$\text{Gauss 関数} : f_G(x) = \frac{1}{B} \exp\left(-\frac{\pi x^2}{B^2}\right) \quad (2.62a)$$

$$\text{Lorentz 関数} : f_L(x) = \frac{1}{B} \left(1 + \frac{\pi^2 x^2}{B^2}\right)^{-1} \quad (2.62b)$$

集中法で測定した標準試料と実試料の回折ピークは Lorentz 形状に近いいため Lorentz か Voigt 関数でフィッティングする事ができる.

一方, 2次元検出器を使用した微小部法では入射ビームが Gauss 関数形状であるが Lorentz 関数でフィッティングされている[45].

2.4 ラインプロファイル解析

2.4.1 Williamson-Hall 法

物理プロファイルには結晶子サイズと格子ひずみの両方の幅拡がりが含まれている。これらを分離する古典的な方法として Williamson-Hall 法がよく利用されている[17].

結晶子サイズ t に由来する積分幅 β_{Size} はシェラーの式で表される。

$$\beta_{\text{Size}} = \frac{\lambda}{t \cos \theta} \quad (2.63)$$

格子ひずみ に由来する積分幅 $\beta_{\text{Distortion}}$ は Stokes & Wilson の式で表される。ここで ξ はひずみ分布の積分幅である。

$$\beta_{\text{Distortion}} = 2\xi \tan \theta \quad (2.64)$$

試料の物理プロファイルの積分幅 β は、結晶子サイズと格子ひずみの両方が Lorentz 関数で表現可能な場合は、それぞれの積分幅の和で畳み込みができる。よって

$$\beta = \beta_{\text{Distortion}} + \beta_{\text{Size}} = 2\xi \tan \theta + \frac{\lambda}{t \cos \theta} \quad (2.65)$$

両辺に $\cos \theta / \lambda$ を掛けると以下となる。

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \xi \frac{2 \sin \theta}{\lambda} + \frac{1}{t} \quad (2.66)$$

これを逆空間で表すと $K = d^* = 1/d = 2 \sin \theta / \lambda$, $\Delta K = \beta^* = (\Delta 2 \theta) \cos \theta / \lambda = \beta \cos \theta / \lambda$ なので以下となる。

$$\Delta K = \xi K + \frac{1}{t} \quad (2.67)$$

この式は変数を K とする一次関数 ($y=ax+b$) なので物理プロファイルのピーク位置 K と積分幅 ΔK を、それぞれ x 座標と y 座標としてプロットすれば直線の傾き a から格子ひずみの積分幅 ξ が求まり、切片 b の逆数から体積加重平均の結晶子サイズ (t)_{volume} が求まる。
 (2.67)式の ξ は一様分布と仮定して $\xi=2\varepsilon_{\max}$, 正規分布(Gauss 分布)と仮定して $\xi = \sqrt{2\pi\langle\varepsilon^2\rangle} \simeq 2.5\langle\varepsilon^2\rangle^{1/2}$ とも表記される[14,16].

次に, Williamson-Hall 法から得られたひずみ分布の積分幅 ξ や平均自乗ひずみ (ε^2) から転位密度を求める方法について説明する.

Williamson and Smallman(1953)は, 結晶子を「転位に囲まれた1辺の長さが D の立方体 (六面体)」と定義し, 1つの面に長さ D の転位が n 個存在 (2つの立方体が1つの面を共有) すると仮定した場合, 転位密度 ρ と結晶子サイズ D との間に次式が成り立つと考えた.

$$\rho_{\text{Particle}} = \frac{6nD}{2} \frac{1}{D^3} = 3n/D^2 \quad (2.68a)$$

一方, Gay, Hirsch, Kelly の考えに基づく転位密度は「1辺の長さが D のブロックの間にある転位壁の面積 D^2 に存在する転位数 n 」と定義される. この定義に従うと転位密度は上式の1/3となる[46].

$$\rho_{\text{area}} = n/D^2 \quad (2.68b)$$

また, Williamson and Smallman(1953)は, 格子のひずみエネルギー (蓄積されたエネルギー) V は3方向を足しあわせ次式でも表されると考えた.

$$V = 3 \left(\frac{1}{2} E \langle \varepsilon_L^2 \rangle \right) = \frac{3E \langle \varepsilon_L^2 \rangle}{2} = \frac{3E(A\xi^2)}{2} \quad (2.69)$$

ここで E はヤング率であり、 $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$ は平均自乗ひずみである。 A はひずみ分布の形状に依存する係数である。 また、単位長さ当たりの直線らせん転位周りの弾性ひずみエネルギーは転位同士の相互作用が無いと仮定すると次式で与えられる。

$$v_c = \frac{\mu b^2}{4\pi K} \ln(r/r_0) \quad (2.70)$$

ここで b はバーガス・ベクトル、 μ は剛性率である。 r_0 は転位芯の半径である (通常 $r_0 \approx 5b$) [47]。 r はらせん転位を含む結晶の半径であり、近似的に結晶中の転位間の平均距離に等しくとり $r = 1/\sqrt{\rho}$ (ρ は転位密度) となる。

K は転位の種類によって異なり、らせん転位のときは $K=1$ 、刃状転位のときは $K=1-\nu$ (ν はポアソン比)、混合転位のときは $K=[\cos^2\varphi + \sin^2\varphi/(1-\nu)]^{-1}$ (φ は転位線とバーガス・ベクトルのなす角) である [48]。以降では $K=1$ (らせん転位) と仮定する。

転位同士には実際には相互作用があるため、らせん転位周りの弾性エネルギーは相互作用因子 F により変化する。

$$v_{\text{real}} = v_c F \quad (2.71)$$

“単位体積当たりのひずみエネルギー V ” を “単位長さ当たりの直線らせん転位の弾性ひずみエネルギー v_{real} ” で割ると “単位体積あたりの転位の長さ”，つまり転位密度が求まる。よって、ひずみによる拡がりから算出される転位密度は次式で表す事ができる。

$$\rho_{\text{strain}} = \frac{V}{v_{\text{real}}} = \frac{k}{F} \cdot \frac{\xi^2}{b^2} \quad (2.72)$$

ここで $k=6\pi EA/[\mu \ln(r/r_0)]$ である。剛性率 μ は $\mu=E/[2(1+\nu)]$ で表され、一般的な立方晶の金

属でのポアソン比は $\nu \approx 0.3$ なので $E/\mu = 2(1+\nu) \approx 2.6$ となる. また, 一般的に, $r_0 \approx 1(\text{nm})$, $r \approx 50r_0(\text{nm})$ であり, Williamson and Smallman は $\ln(r/r_0) \approx 4$ とした (ただし, 転位論では一般的に $\nu_c = (\mu b^2)/4\pi K \ln(r/r_0) \cong \alpha \mu b^2$ で通常 $\alpha = 1/2$ なので, らせん転位($K=1$)ならば, $\ln(r/r_0) \cong 2\pi \approx 6$ とする事も多い). よって $k = 6\pi \cdot 2.6 \cdot A/4 \approx 12A$ となり Lorentz 形状では $A \approx 2$, Gauss 形状では, $A = \frac{1}{2\pi}$ (Williamson らによる 1956 年の論文では $A = \frac{1}{2}\pi$ と記載されているが誤植である) なので, k の範囲は 2 から 25 となる.

まず転位に相互作用が無い場合について考える. 転位の相互作用が最小つまり $F=1$ となるのは転位同士の距離が最大のときである. これは結晶子 (ブロック) の面に転位が 1 本だけ存在するときなので $n=1$ となる. よって $F=1$, $n=1$ となるときの転位密度をそれぞれ ρ_s , ρ_p とすると $\rho_p = \rho_s$ が成立する. Williamson and Smallman は Wilson(1949)の方法を用いて fcc(面心立方構造)と bcc(体心立方構造)の k を計算し, それぞれ $k_{\text{fcc}}=16.1$, $k_{\text{bcc}}=14.4$ とした. これらの値を用いると転位の相互作用が無い状態 ($F=1$ の場合) では, fcc と bcc それぞれについて以下の式が導かれる. これらは転位密度を算出する一般式として多く用いられている.

$$\rho_s^{\text{fcc}} = \frac{16.1\xi^2}{b^2} \quad (2.73a)$$

$$\rho_s^{\text{bcc}} = \frac{14.4\xi^2}{b^2} \quad (2.73b)$$

次に転位に相互作用がある例として, 粒界などの壁に転位が蓄積(pile-up)する場合について考える. pile-up の場合, あるすべり面と平行なバーガス・ベクトルをもつ n 本の転位が一直線上に並んでいるとすると, 近似的にバーガス・ベクトルが nb の転位が存在するとみなすことができ, このときのらせん転位周りの弾性ひずみエネルギーは以下で示される.

$$\frac{\mu(nb)^2}{4\pi} \ln(r/r_0) = n^2 \left[\frac{\mu b^2}{4\pi} \ln(r/r_0) \right] = n^2 \nu_c \quad (2.74a)$$

一方、相互作用の無い n 本のらせん転位周りの弾性ひずみエネルギーは以下で示される。

$$\frac{\mu b^2}{4\pi} \ln(r/r_0) \cdot n = n v_c \quad (2.74b)$$

よって、pile-up している場合としていない場合とで弾性ひずみエネルギーは n 倍異なる。

よって $v_{\text{real}} = n v_c$, つまり $F=n$ となる。

$n=1, F=1$ となるときの転位密度をそれぞれ ρ_p, ρ_s とおくと $\rho=n\rho_p=\rho_s/F$ と表す事ができる。

また $F=n$ の場合 $\rho=n\rho_p=\rho_s/n$ なので $n=(\rho_s/\rho_p)^{1/2}$ となる。

よって $\rho=n\rho_p=(\rho_s/\rho_p)^{1/2} \cdot \rho_p=(\rho_s\rho_p)^{1/2}$ なので次式が得られる[49, 50].

$$\rho = n\rho_p = \left(\frac{\rho_s}{\rho_p}\right)^{1/2} \cdot \rho_p = (\rho_s\rho_p)^{1/2} \quad (2.75)$$

ひずみが Gauss 分布をしていると仮定すると $k = 12A = 12(1/2\pi) = 6/\pi$, $\xi = \sqrt{2\pi\langle\varepsilon^2\rangle}$ なの

で、これらを(2.75)式に代入すると以下が求まる[51,52].

$$\begin{aligned} \rho_{\text{Gauss}} &= (\rho_s\rho_p)^{1/2} = \left(\frac{k\xi^2}{b^2} \cdot \frac{3}{D^2}\right)^{1/2} = \frac{3\sqrt{2}\xi}{\sqrt{\pi}bD} \\ &= \frac{3\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}bD} \sqrt{2\pi\langle\varepsilon^2\rangle} = \frac{6\langle\varepsilon^2\rangle^{1/2}}{bD} \end{aligned} \quad (2.76)$$

一方, Williamson and Smallman の式 $\rho_p = 3/D^2$ の代わりに Gay, Hirsch, Kelly の考えに基づく式で $n=1$ のときの $\rho_{\text{area}} = 1/D^2$ を(2.75)式に代入すると次式が求められる.

$$\begin{aligned} \rho_{G,H,K} &= (\rho_s \rho_{\text{area}})^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{k\xi^2}{b^2} \cdot \frac{1}{D^2} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{6}\xi}{\sqrt{\pi}bD} \\ &= \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{\pi}bD} \sqrt{2\pi\langle \varepsilon^2 \rangle} = \frac{2\sqrt{3}\langle \varepsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}}}{bD} \end{aligned} \quad (2.77)$$

Williamson and Smallman の論文の内容に従えば, 転位が相互作用 (pile-up) しているときの転位密度は(2.76)式で表されるはずであるが, ほとんどの論文で(2.77)式が Williamson and Smallman の式として混同されて引用されている.

次に fcc と bcc の転位密度算出式に用いられる $k_{\text{fcc}}=16.1$, $k_{\text{bcc}}=14.4$ の値を実際に計算して検証を行った. Frank(1949)と Wilson(1952)は, らせん転位の逆格子点が転位のバーガス・ベクトルに垂直な方向には拡がるが平行な方向には拡がらない事に気づき, 逆空間での c^* 軸方向がバーガス・ベクトル b と平行になるように設定すると逆格子点の幅 β^* は次式で表せると考えた[49,53,55].

$$\beta^* = \frac{1}{\varepsilon_0} (1 + 1.33l) \quad (2.78)$$

ここで, β^* は, ある逆格子点の幅, ε_0 は転位を含む円柱結晶の有効粒子サイズ, h , k , l は反射の指数である.

Williamson and Smallman は, ある面指数の逆格子ベクトル d^* と逆空間でのバーガス・ベクトル b^* との角度が φ のとき, その面指数の逆格子点の幅 β^* が次式で表せると考えた.

$$\beta^* = \beta_{\text{Distortion}}^* + \beta_{\text{Size}}^* = 1.33(d^*/b^*)\cos\varphi \left(\frac{\sin\varphi}{\varepsilon_0} \right) + \frac{1}{\varepsilon_0} \quad (2.79)$$

β_{Size}^* には方位依存性が無いため、ひずみ成分である $\beta_{\text{Distortion}}^*$ のみに注目すると、 $\beta_{\text{Distortion}}^* = \xi d^*$ (Williamson-Hall の式の $\Delta K = \xi K$ の部分)である事から、ひずみ分布 ξ は、 $\xi = \beta_{\text{Distortion}}^*/d^*$ となる。よって個々の逆格子点のひずみ量 ψ も同様に以下の式で表される。

$$\psi = \frac{\beta_{\text{Distortion}}^*}{d^*} = \frac{1.33 \sin \varphi \cos \varphi}{\varepsilon_0 b^*} \quad (2.80)$$

一方、Wilson は、半径 r の円柱結晶の有効粒子サイズを以下で示した[55].

$$\varepsilon_0 = \frac{16r}{3\pi} \quad (2.81)$$

よって、(2.80)に(2.81)を代入し $\sin \varphi \cos \varphi = (1/2) \sin(2\varphi)$ (積和公式)を用いて式を簡単にする
と個々の逆格子点のひずみ量は以下で表される。

$$\psi = \frac{1.33 \sin \varphi \cos \varphi}{\varepsilon_0 b^*} = \frac{1.33 \sin \varphi \cos \varphi}{b^*} \cdot \frac{3\pi}{16r} = 0.392 \sin(2\varphi) \cdot b/r \quad (2.82)$$

多重度 p で重み付けした平均ひずみ量 $\bar{\psi}$ は以下の式で表される。ここで ψ は主な反射指数の内、 d と φ が等価であるときのひずみ量である。

$$\bar{\psi} = \sum \frac{p\psi}{p} \quad (2.83)$$

ミラー指数の自乗和 $h^2 + k^2 + l^2 = 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20$ それぞれで $\bar{\psi}$ を算出し、それらの平均をひずみ分布 ξ とすると面心立方構造については $\xi = 0.244 b/r$ となる。

転位密度の定義式(2.68a) $\rho = 3n/D^2$ において、転位間に相互作用が無い場合は $n=1$ となり、 D^2 は πr^2 (円柱結晶の円の断面積)に等しいため面心立方構造での転位密度は以下で示される。ここで a は面心立方構造での格子定数である。

$$\rho_{\text{FCC}} = \frac{3}{D^2} = \frac{3}{\pi r^2} = \frac{3}{\pi} \left(\frac{\xi}{0.244b} \right)^2 = 16.1\xi^2/b^2 \quad (2.84)$$

$$b = (a/2)\langle 110 \rangle = (\sqrt{2}/2)a$$

しかし実際に計算をして比較してみたところ、Table 2.8 の右下に示すとおり $\xi = 0.244 b/r$ でなく $0.239b/r$ となり、 $\rho = 16.1\xi^2/b^2$ でなく $16.8\xi^2/b^2$ となった。この違いは当時の三角関数の計算が正確でなく誤差が蓄積されたためと推定される。なお、Williamson and Smallman の論文での φ の単位は [deg] でなく [度・分] である。

Table 2.8 Calculation of the Strain Broadening Produced by a Dislocation in the Powder Pattern from Face-Centered Cubic Metals (Burgers Vector along $\langle 110 \rangle$).

h	k	l	$h^2+k^2+l^2$	φ/deg	p	Ψ	$\bar{\psi}$	
1	1	1	3	35.264	4	0.369 b/r	0.185 b/r	
-1	1	1		90.000	4	0		
2	0	0	4	45.000	4	0.392 b/r	0.261 b/r	
0	0	2		90.000	2	0		
2	2	0	8	0.000	2	0	0.226 b/r	
0	2	2		60.000	8	0.339 b/r		
-2	2	0		90.000	2	0		
3	1	1	11	31.482	8	0.349 b/r	0.267 b/r	
1	1	3		64.761	12	0.302 b/r		
-1	1	3		90.000	4	0		
2	2	2	12	35.264	4	0.369 b/r	0.185 b/r	
-2	2	2		90.000	4	0		
4	0	0	16	45.000	4	0.392 b/r	0.261 b/r	
0	0	4		90.000	2	0		
3	3	1	19	13.263	4	0.175 b/r	0.238 b/r	
1	3	3		49.542	8	0.387 b/r		
-1	3	3		71.068	8	0.240 b/r		
3	-3	1		90.000	4	0		
4	2	0	20	18.435	4	0.235 b/r	0.285 b/r	
0	4	2		50.768	8	0.384 b/r		
0	2	4		71.565	12	0.235 b/r		
							$\xi =$	0.239 b/r

一方、体心立方構造については、 $\xi = 0.258 b/r$ となり転位密度は以下で示される。

ここでの a は体心立方構造での格子定数である。

$$\rho_{\text{BCC}} = \frac{3}{D^2} = \frac{3}{\pi r^2} = \frac{3}{\pi} \left(\frac{\xi}{0.258b} \right)^2 = 14.4\xi^2/b^2 \quad (2.85)$$

$$b = (a/2)\langle 111 \rangle = (\sqrt{3}/2)a$$

体心立方構造については ξ の計算過程を示した表が文献に記載されていないため面心立方構造のときと同様 $h^2+k^2+l^2=20$ までを実際に計算してみたところ、Table 2.9 の右下に示すとおり $\xi = 0.258 b/r$ でなく $0.260b/r$ となり、 $\rho = 14.4\xi^2/b^2$ でなく $14.1\xi^2/b^2$ となった。この違いについては、計算表が記載されていない指数をどこまで計算したかが不明なので計算の条件を一致させて比較する事はできないが、面心立方晶のときと同様の理由により差が生じたものと推定される。

Table 2.9 Calculation of the Strain Broadening Produced by a Dislocation in the Powder Pattern from Body-Centered Cubic Metals (Burgers Vector along $\langle 111 \rangle$).

h	k	l	$h^2+k^2+l^2$	φ/deg	p	Ψ	$\bar{\psi}$
1	1	0	2	35.264	6	0.369 <i>b/r</i>	0.185 <i>b/r</i>
-1	1	0		90.000	6	0.000	
2	0	0	4	54.736	6	0.369 <i>b/r</i>	0.369 <i>b/r</i>
2	1	1	6	19.471	6	0.246 <i>b/r</i>	0.224 <i>b/r</i>
2	-1	1		61.874	12	0.326 <i>b/r</i>	
-2	1	1		90.000	6	0.000	
2	2	0		35.264	6	0.369 <i>b/r</i>	
-2	2	0	8	90.000	6	0.000	
3	1	0	10	43.089	12	0.391 <i>b/r</i>	0.329 <i>b/r</i>
3	-1	0		68.583	12	0.266 <i>b/r</i>	
2	2	2	12	0.000	2	0.000	0.185 <i>b/r</i>
-2	2	2		70.529	6	0.246 <i>b/r</i>	
3	2	1	14	22.208	12	0.274 <i>b/r</i>	0.221 <i>b/r</i>
3	2	-1		51.887	12	0.38 <i>b/r</i>	
3	-2	1		72.025	12	0.23 <i>b/r</i>	
-3	2	1		90.000	12	0.000	
4	0	0	16	54.736	6	0.369 <i>b/r</i>	0.369 <i>b/r</i>
3	3	0	18	35.264	6	0.369 <i>b/r</i>	0.185 <i>b/r</i>
-3	3	0		90.000	6	0.000	
4	1	1	18	35.264	6	0.369 <i>b/r</i>	0.322 <i>b/r</i>
4	-1	1		57.021	12	0.358 <i>b/r</i>	
4	-1	-1		74.207	6	0.205 <i>b/r</i>	
4	2	0	20	39.232	12	0.384 <i>b/r</i>	0.29 <i>b/r</i>
4	-2	0		75.037	12	0.195 <i>b/r</i>	
$\xi =$							0.260 <i>b/r</i>

以上より, Williamson-Hall 法から求まる格子ひずみから転位密度を算出する式としては, 本来は以下の式を使用するのがより適切と考えられる.

- ・ 転位に相互作用が無いと想定される場合 (正規分布と仮定)

$$\begin{aligned}\rho_s^{\text{fcc}} &= \frac{16.8\xi^2}{b^2} \\ &= \frac{16.8}{b^2} \left(\sqrt{2\pi\langle\varepsilon^2\rangle}\right)^2 = \frac{33.6\pi\langle\varepsilon^2\rangle}{b^2}\end{aligned}\tag{2.86a}$$

$$\begin{aligned}\rho_s^{\text{bcc}} &= \frac{14.1\xi^2}{b^2} \\ &= \frac{14.1}{b^2} \left(\sqrt{2\pi\langle\varepsilon^2\rangle}\right)^2 = \frac{28.2\pi\langle\varepsilon^2\rangle}{b^2}\end{aligned}\tag{2.86b}$$

- ・ 転位に相互作用(Pile-up)が有ると想定される場合 (正規分布と仮定)

$$\begin{aligned}\rho_{\text{Gauss}} &= (\rho_s\rho_p)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{k\xi^2}{b^2} \cdot \frac{3}{D^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{3\sqrt{2}\xi}{\sqrt{\pi}bD} \\ &= \frac{3\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}bD} \sqrt{2\pi\langle\varepsilon^2\rangle} = \frac{6\langle\varepsilon^2\rangle^{\frac{1}{2}}}{bD}\end{aligned}\tag{2.87}$$

ここで ξ は, 横軸 $K (=d^*=1/d=2\sin\theta/\lambda)$, 縦軸 $\Delta K (= \beta^*=(\Delta 2\theta)\cos\theta/\lambda=\beta\cos\theta/\lambda)$ としてプロットしたときの直線の傾きであり格子ひずみの積分幅である. ξ が一様分布と仮定すれば, $\xi=2\varepsilon_{\text{max}}$ となり, 正規分布 (Gauss 分布) と仮定すれば $\xi = \sqrt{2\pi\langle\varepsilon^2\rangle} \simeq 2.5\langle\varepsilon^2\rangle^{1/2}$ となる.

ξ , ε_{max} , $\langle\varepsilon^2\rangle^{1/2}$ の 3 つを混同している論文が多いため注意が必要である.

(2.86)式は転位が独立して存在しており相互作用していない場合を仮定しているため, 一般的には妥当な計算式ではない.

2.4.2 Modified Williamson-Hall 法

Williamson-Hall プロットを実際に行うと測定点が直線上に乗らず直線の傾きと切片から格子ひずみと結晶子サイズを正確に測定できない場合が多い。その原因は“Elastic anisotropy (弾性異方性)”と“Strain anisotropy (ひずみ異方性)”を考慮してないためである。そこで Ungár and Borbély は、Williamson-Hall の式に平均コントラスト・ファクター \bar{C}_{hkl} を取り入れた modified Williamson-Hall 法を提案し問題を解決した。その基本式は以下である[56]。

$$\Delta K \cong \frac{1}{\langle t \rangle_{\text{vol}}} + \left(\frac{\pi T^2 b^2}{2} \right)^{1/2} \rho^{1/2} (K \bar{C}^{1/2}) + O(K^2 \bar{C}) \quad (2.88a)$$

また、結晶子サイズと格子ひずみのピーク広がりが両方とも Lorentz 関数でなく Gauss 関数で表現できるとすれば $\beta^2 = \beta_{\text{distortion}}^2 + \beta_{\text{size}}^2$ の関係より以下の式が導かれる。

$$\Delta K^2 \cong \left(\frac{1}{\langle t \rangle_{\text{vol}}} \right)^2 + \left(\frac{\pi T^2 b^2}{2} \right) \rho (K^2 \bar{C}) + O(K^4 \bar{C}^2) \quad (2.88b)$$

ここで、 T は転位の有効カットオフ半径 R_e に依存する係数であり、A. Borbély(2022) [57] は転位配置パラメーター M との関係についてアルミニウムのシミュレーションを通して T^2 と M に比例関係がある事を述べている。 b はバーガス・ベクトル、 ρ は転位密度、 \bar{C} は平均コントラスト・ファクター、 $\langle t \rangle_{\text{vol}}$ は体積加重平均の結晶子サイズ、 O は高次項である。 K と ΔK は、それぞれ逆空間での回折ピーク位置 $K = 2 \sin \theta / \lambda$ と積分幅 $\Delta K = (\Delta 2 \theta) \cos \theta / \lambda$ である。

Scardi(2004)は、さらに(2.88a)と(2.88b)の中間である $\beta = \beta_{\text{distortion}}^2 + \beta_{\text{size}}$ の式も導入して、これらから求まる結晶子サイズ分布と TEM の結果を比較して、それぞれの結果に違いが生じる事を実験で示し、modified Williamson-Hall 法からもとまる結晶子サイズは定量すべきでなく試料間での相対比較として使用すべきであると述べている[58]。

式(2.88b)に平均コントラスト・ファクターの式(2.42)を代入し、高次項を消して変形すると次の式が導かれる[24].

$$\frac{\Delta K^2 - \alpha}{K^2} \cong \beta \bar{C}_{h00}(1 - qH^2) \quad (2.89)$$

$$\text{ここで, } \beta = \left(\frac{\pi T^2 b^2}{2} \right) \rho, \quad \alpha = \left(\frac{1}{\langle t \rangle_{\text{vol}}} \right)^2 \text{ である.}$$

別の方法として、式(2.88a)に平均コントラスト・ファクターの式(2.42)を代入し、高次項を消して変形して両辺を自乗すると次の式が導かれる[59].

$$\frac{(\Delta K - \alpha')^2}{K^2} \cong \beta \bar{C}_{h00}(1 - qH^2) \quad (2.90)$$

$$\text{ここで, } \beta = \left(\frac{\pi T^2 b^2}{2} \right) \rho, \quad \alpha' = \frac{1}{\langle t \rangle_{\text{vol}}} \text{ である.}$$

本論文ではUngár and Tichyの方法に基づき(2.89)式の方を使用する。この式をさらに変形すると以下の式となる。

$$\frac{\Delta K^2 - \alpha}{K^2} \cong \beta \bar{C}_{h00} - \beta \bar{C}_{h00} q H^2 \quad (2.91)$$

この式は変数を H^2 とする一次関数 ($y = ax + b$) なので $(\Delta K^2 - \alpha)/K^2$ と H^2 を、それぞれ y 座標と x 座標としてプロットし、プロットが直線上に乗る最適な α を求めれば、 x 切片の逆数から q_{exp} が求まる。 q_{exp} を(2.45)式 $f_{\text{screw}} = (q_{\text{exp}} - q_{\text{edge}}) / (q_{\text{screw}} - q_{\text{edge}})$ に代入すると、らせん転位の割合 f_{screw} と刃状転位の割合 f_{edge} を求める事ができる。

\bar{C}_{h00} 以外の平均コントラスト・ファクター \bar{C}_{hkl} は、(2.42)式 $\bar{C}_{hkl} = \bar{C}_{h00}(1 - qH^2)$ に、

$q_{\text{exp}}, \bar{C}_{h00}, H^2 = (h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2) / (h^2 + k^2 + l^2)^2$ を代入すると求める事ができる。

modified Williamson-Hallの式(2.88a)は、 $K\bar{C}^{1/2}$ を変数とする二次関数 ($y = ax^2 + bx + c$) なので $K\bar{C}_{hkl}^{1/2}$ (物理プロファイルのピーク位置 K と平均コントラスト・ファクターの平方根との積) と物理プロファイルの積分幅 ΔK を、それぞれ x 座標と y 座標としてプロットして二次回帰分析を行えば、回帰分析の1次の係数から $Tb(\pi\rho/2)^{1/2}$ が求まり、 y 切片の逆数から体積加重平均の結晶子サイズ $\langle t \rangle_{\text{vol}}$ が求まる。

また、 T の値を何らかの方法で求める事ができればmodified Williamson-Hall法で転位密度を算出する事ができる。その例としてÁ. Révészら(1996)[60]は、1か月間ミリングした純鉄粉末についてフーリエ法から求めた転位密度 ρ_F とmodified Williamson-Hallプロットから得られる β を、 $\beta = (\pi T^2 b^2 / 2) \rho_F$ に代入して T^2 (Révészの論文では $1/A$ と定義されている)を算出し、他のミリングタイムの純鉄粉末の転位密度を算出した。

また、高木ら(2018)[61]は、フェライト鋼について圧延率を変えて冷間加工し、modified Williamson-Hall法から得られる β^2 とmodified Warren-Averbach法から得られる ρ を圧延率ごとにプロットし、 $\rho = (2/\pi T^2 b^2) \cdot \beta^2$ の関係を利用して線形回帰分析の傾き($2/\pi T^2 b^2$)から T (高木らの論文では A と定義されている) ≈ 0.48 を算出した。

一方、A. Borbély(2020)[62]は、アルミニウムをモデルとして転位密度などのパラメータを固定してピークプロファイルをシミュレーションし、そのmodified Williamson-Hallプロットの傾きから T^2 (Borbélyの論文では A もしくは B^2 と定義されている)を算出し、転位双極子のある場合とない場合でピークの半値幅や T^2 の値が大きく変化する事からmodified Williamson-Hallのみで転位密度を算出する事の危険性について述べている。

したがって、 T の値は材料ごと加工方法ごとに異なるため転位密度を算出する場合はmodified Williamson-Hall法を単独で使用するよりも後述するmodified Warren-Averbach法を併用する方が適切である。

2.4.3 Warren-Averbach 法

結晶子サイズと格子ひずみの幅拡がりをも積分幅 β の足し算で畳み込むWilliamson-Hall法に対し、フーリエ係数 A の実部（ \cos 項）の掛け算で畳み込むWarren-Averbach法という古典的手法もあり、後者の方が比較的厳密な手法である[63].

結晶子サイズおよび格子ひずみ(Distortion)によるピークプロファイルのフーリエ係数の実部をそれぞれ $A(L)^{\text{Size}}$, $A(L)^{\text{Distortion}}$ とすると以下の掛け算の式が成立する.

$$A(L) = A(L)^{\text{Size}} \cdot A(L)^{\text{Distortion}} \quad (2.92)$$

フーリエ係数の対数は以下で表される. ここで $\langle \rangle$ は平均を示す.

$$\ln A(L) = \ln A^{\text{S}}(L) + \ln A^{\text{D}}(L) = \ln A^{\text{S}}(L) + \ln[\langle \exp(2\pi i g_{hkl} L \varepsilon_L) \rangle] \quad (2.93)$$

ひずみが小さく g_{hkl} がさほど大きくない場合は、以下の近似式が成立する[64].

$$\langle \exp(2\pi i g_{hkl} L \varepsilon_L) \rangle \cong \exp(-2\pi^2 g_{hkl}^2 L^2 \langle \varepsilon_L^2 \rangle) \quad (2.94)$$

(2.93)に(2.94)を代入すると以下に示す Warren-Averbach の式が求まる.

$$\ln A(g_{hkl}, L) \cong \ln A^{\text{S}}(L) - 2\pi^2 g_{hkl}^2 L^2 \langle \varepsilon_L^2 \rangle \quad (2.95)$$

ここで、 $\langle \varepsilon^2 \rangle$ は平均自乗ひずみ、 L はフーリエ長（カラム長）である。 $L = na_3$ とし n は整数で $a_3 = \lambda / [2(\sin\theta_2 - \sin\theta_1)]$ である。 θ_1 と θ_2 はそれぞれ回折ピークの開始と終了角度であり、 λ は X 線の波長である。 g_{hkl} は hkl 反射の回折ベクトルであり、格子定数 a の立方晶では、 $g_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2) / a^2$ となる。 また、 $g_{hkl} = 1/d_{hkl} = 2\sin\theta_{hkl} / \lambda = K_{hkl}$ の関係から g_{hkl} は横軸を K_{hkl} とし

た場合の XRD パターンにおける回折ピーク位置となる[65].

(2.95)式は L をパラメーター, g_{hkl}^2 を変数とすると 1 次関数 ($y = ax + b$) で表す事ができる. 例えば 111 と 222 の回折ピークを測定し, 物理プロファイルのピーク位置の自乗 $g_{hkl}^2 (= K_{hkl}^2)$ とフーリエ係数の対数 $\ln A(g_{hkl}; L)$ を, それぞれ x 座標と y 座標としてプロットし線形回帰分析をすれば, さまざまな L に対して直線の傾きから $-2\pi^2 L^2 \langle \varepsilon_L^2 \rangle$ が求まって自乗平均ひずみ $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$ が決まり, y 切片から結晶子サイズに係る $\ln A^S(L)$ が求まる. この $A^S(L)$ を y 軸, L を x 軸にプロットしたときの $L=0$ 近傍の初期勾配から求まる直線の x 切片からは, 面積加重平均の結晶子サイズ $\langle t \rangle_{area}$ が決まる. ただし, Warren-Averbach 法は g と L が小さい値のときに有効な手法である[66]. $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$ は L の関数であるが定数とする場合は, $L = 1/2 \langle t \rangle_{area}$ における値が参照される事が多い[67].

2.4.4 Modified Warren-Averbach 法

Warren-Averbach 法では平行な面指数 hkl の組み合わせ(例えば 111 と 222)を使用するが、結晶子サイズの形状や格子ひずみが結晶方位により異なれば、面指数 hkl の組み合わせにより算出される自乗平均ひずみ $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$ と結晶子サイズ $\langle t \rangle_{area}$ が変わる。また、Williamson-Hall プロットと同様，“Elastic anisotropy (弾性異方性)” と “Strain anisotropy (ひずみ異方性)” の影響を受けている。そこで Ungár らは、modified Williamson-Hall 法で算出した平均コントラスト・ファクター \bar{C}_{hkl} を Warren-Averbach 法に取り入れた”modified Warren-Averbach 法”を開発して問題を解決した。

格子ひずみが転位によるものとする、 L が小さいときの平均自乗ひずみは以下の式で表される[20,21].

$$\langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle \cong \frac{\rho C_{hkl} b^2}{4\pi} \ln \left(\frac{R_e}{L} \right) \quad (2.96)$$

ここで ρ , b , R_e はそれぞれ、転位密度、バーガース・ベクトルの大きさ、転位の有効カットオフ半径、 C_{hkl} は転位のコントラスト・ファクターである。ランダム配向の多結晶ならば、 C_{hkl} の代わりに平均コントラスト・ファクター \bar{C}_{hkl} を使用する。この式を Warren-Averbach の式に代入して高次項を加えると以下の式が求まる [56].

$$\ln A(K, L) \cong \ln A^S(L) - \rho B^* L^2 \ln \left(\frac{R_e}{L} \right) (K^2 \bar{C}_{hkl}) + O(K^2 \bar{C}_{hkl})^2 \quad (2.97)$$

ここで $B^* = \pi b^2 / 2$ である。 g は Williamson-Hall の式と統一するため K に変えているが同じ意味である ($g=K=d^*=1/d=2\sin\theta/\lambda$)。式が一番右にある 3 番目の項は通常、最初の 2 つの項に比べて一桁小さい。

modified Warren-Averbach法の式は、 $K^2 \bar{C}_{hkl}$ を変数とする二次関数 ($y = ax^2 + bx + c$) なの

で $K^2\bar{C}_{hkl}$ (物理プロファイルのピーク位置 K の自乗と平均コントラスト・ファクターとの積) と物理プロファイルのフーリエ係数の実部の対数 $\ln A(K, L)$ を, それぞれ x 座標と y 座標としてプロットして二次回帰分析を行えば, さまざまな L に対して y 切片から結晶子サイズに係る $\ln A^S(L)$ が求まり, 1次の係数から転位密度に係る $-\rho B^* L^2 \ln(R_e/L)$ が求まる. ここで $X(L) = -\rho B^* L^2 \ln(R_e/L)$ と置き, L^2 で割ると以下の式が得られる[68].

$$\frac{X(L)}{L^2} = \rho B^* \ln\left(\frac{R_e}{L}\right) = \rho B^* \ln R_e - \rho B^* \ln L \quad (2.98)$$

これは, 変数を $\ln L$ とした一次関数($y = ax + b$)なので, $\ln L$ と $X(L)/L^2$ をそれぞれ x 座標と y 座標としてプロットし線形回帰分析をすれば, 直線の傾きから $-\rho B^* = -\rho(\pi b^2/2)$ が求まって (バーガス・ベクトル b が既知なら) 転位密度 ρ が決まる. また, y 切片から $\rho B^* \ln R_e$ が求まり, ρB^* で割って \ln を外すと R_e が決まる.

また, Warren-Averbach法と同様に, $A^S(L)$ を y 軸, L を x 軸にプロットしたときの $L=0$ 近傍の初期勾配から求まる直線の x 切片からは面積加重平均の結晶子サイズ $\langle t \rangle_{area}$ が決まる.

2.4.5 X線ラインプロファイル解析から得られるパラメーターの特徴と活用法

X線ラインプロファイル解析（modified Williamson-Hall/modified Warren-Averbach法:mWH/mWA法）から算出される以下(1)~(4)のパラメーターの特徴と活用例を以下にまとめた。

(1) 転位密度

評価可能な転位密度は $10^{14} \sim 10^{16} [\text{m}^{-2}]$ である。それ以下の転位密度の場合、回折ピークのブロードニングが生じにくいため評価が難しい。転位芯では溶質元素が偏析するコトトレル固着や元素が拡散しやすくなるパイプ拡散が知られている。よって転位密度と元素拡散の関係や、転位密度と析出量との関係についての研究が行われている。また、転位密度の平方根は流動応力に比例することがBailey-Hirschの関係式から知られており転位密度と機械的性質の関係についての研究も多い。その他、転位密度と保磁力の関係についての研究も存在する[69]。

(2) 結晶子サイズとその分布

X線ラインプロファイル解析で得られる結晶子サイズや結晶子サイズ分布は、Particle(粒子)やGrain(結晶粒)ではなくCoherently scattering domain（転位などの格子欠陥に囲まれた領域）である。結晶子サイズによる回折ピークのブロードニングが生じやすいのは、およそ100nm以下であるため結晶子サイズが100nmを上回ると精度が落ちる。

一般的な分析法ではナノサイズの粒子の粒度分布測定は困難である。しかし、粒子がナノサイズになると結晶子サイズ(Coherently scattering domain size)と粒子サイズ(Particle size)がほぼ等しくなるため、本方法を使用してナノ粒子の分布を評価することが可能となる[70]。また、結晶粒径と降伏強度の関係についてHall-Petchの式が知られているが、結晶子(Coherently scattering domain)サイズと降伏強度という概念では整理されていない。本方法では直接Coherently scattering domain を評価できるため、新たな材料強化指針を提示できる可能性がある。

(3) 転位の性質（らせん転位と刃状転位の割合）

通常の転位は混合転位なので、厳密には、らせん転位と刃状転位の割合でなく、らせん成分と刃状成分の割合という方が正しい。転位密度が高くなってくると転位間距離が近くなり対消滅によって動的回復が生じる。常温や低温では原子拡散が生じないため刃状転位の上昇は起きにくい。一方、交差すべりしやすい体心立方構造では、らせん転位による対消滅が優先され、らせん転位が減少することにより相対的に刃状転位が増加する傾向がある。一方、高温では刃状転位の上昇による対消滅により刃状転位が減少、相対的にらせん転位が増加する傾向がある。よって、らせん転位と刃状転位の割合は材料強度に関する重要なパラメーターである。なお、交差すべりしやすい体心立方構造と、そうではない面心立方構造では同じ傾向にはならない。

(4) 転位配置パラメーター（転位双極子や小傾角粒界などの存在）

転位が配列すると転位周りの弾性場が打ち消し合うため、転位周りの弾性場の影響範囲（転位の有効カットオフ半径）が小さくなる。これによってピークプロファイルは裾が広がった形状に変化し転位配置パラメーターについては1未満の小さな値になる。よって透過型電子顕微鏡観察をせずとも転位配置パラメーターの値から転位の配列(転位双極子や小傾角粒界などの存在)を定量的に確認する事ができる。

参考文献

- [1] M. F. Ashby: *Philos. Mag.*, **21**(1970), 399.
- [2] 加藤雅治: “入門 転位論”, 第 7 版, 裳華房, 東京, (2020).
- [3] 早稲田 嘉夫, 松原 英一郎: “X線構造解析”, 第2版, 内田老鶴圃, 東京, (1999), 123-124.
- [4] Y. Tomota, S. Sato and S. Harjo: *Tetsu-to-Hagané*, **103** (2017), 73(in Japanese).
- [5] B. D. Cullity: “Elements of X-ray diffraction Third edition”, Prentice Hall, USA, (2001), 174-176.
- [6] 中井 泉, 泉 富士夫: “粉末 X 線回折の実際”, 第 2 版, 朝倉書店, 東京 (2009), 8.
- [7] 日本材料学会編: “X線材料強度学”, 第 2 版, 養賢堂, (1977), 304.
- [8] 早稲田 嘉夫, 松原 英一郎: “X線構造解析”, 内田老鶴圃, 第2版, 東京, (1999), 110-120.
- [9] B. D. Cullity: “Elements of X-ray diffraction Third edition”, Prentice Hall, USA, (2001), 167-170.
- [10] 早稲田 嘉夫, 松原 英一郎: “X 線構造解析”, 第 2 版, 内田老鶴圃, 東京, (1999), 120-123.
- [11] 中井 泉, 泉 富士夫: “粉末 X 線回折の実際”, 第 2 版, 朝倉書店, 東京, (2009), 81-82.
- [12] J. I. Langford and A. J. C. Wilson: *J. Appl. Cryst.* **11**(1978), 102.
- [13] T. Ungar, I. Dragomir-Cernatescu and D. Louër. Audebrand: *J. Phys. Chem. Solids*, **62** (2001), 1935.
- [14] A. R. Stokes and A. J. C. Wilson: *Proc. Physical Soc.*, **56**(1944), 174.
- [15] 中井 泉, 泉 富士夫: “粉末 X 線回折の実際”, 第 2 版, 朝倉書店, 東京, (2009), 84.
- [16] F. Izumi, T. Ikeda: 先進セラミックス研究センター年報, **3**(2014), 33.
- [17] G. K. Williamson and W. H. Hall: *Acta Metall.*, **1** (1953), 22.
- [18] D. R. Buchanan, R. L. McCollough and R. L. Miller: *Acta Crystallogr.*, **20** (1966), 922.
- [19] W.F. Hosfor: “The Mechanics of Crystals and Textured Polycrystals”, Oxford Science Publications, (1993), 18-19.
- [20] M.A.Krivoglas: “Theory of X-Ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals”, Plenum Press, New York, (1969).
- [21] J. A. Simmons, R. deWit and R. Bullough.(eds.): “Fundamental Aspects of Dislocation Theory”, Nat. Bur. Stand. (US), Spec. Publ. No. 317, Vol. II, Washington, DC, (1970), 1195-1221.
- [22] M. Wilkens: *Phys. Status Solidi A*, **2** (1970), 359.

- [23] Jenő Gubicza: “X-Ray Line Profile Analysis in Materials Science”, Engineering Science Reference, USA, (2014), 58-59.
- [24] T. Ungár and G. Tichy: *Phys. Status Solidi A*, **171**(1999), 425.
- [25] A. Borbély, J. Dragomir-Cernatescu, G. Ribárik and T. Ungár: *J. Appl. Crystallogr.*, **36**(2003), 160.
- [26] T. Ungár, I. Dragomir, Á.Révész and A.Borbély: *J. Appl. Crystallogr.*, **32**(1999), 992.
- [27] I. C. Dragomir and T. Ungár: *Powder Diffr.*, **17**(2002), 104.
- [28] Jenő Gubicza: “X-Ray Line Profile Analysis in Materials Science”, Engineering Science Reference, USA, (2014), 73.
- [29] R. Jenkins and R. L. Snyder: “Introduction to X-Ray Diffractometry”, Wiley, New York, (1996), Chap.7.
- [30] 中井 泉, 泉 富士夫: “粉末 X 線回折の実際”, 第 2 版, 朝倉書店, 東京, (2009), 31.
- [31] 株式会社リガク: “X 線回折ハンドブック”, 第 6 版, (2009), 74-75.
- [32] L.Alexander: *J.Appl. Phys.*, **21**(1950), 155; **25**(1954), 155.
- [33] 中井 泉, 泉 富士夫: “粉末 X 線回折の実際”, 第 2 版, 朝倉書店, 東京, (2009), 32.
- [34] M. Leoni, P.Scardi and J. I. Langford: *Powder Diffr.*, **13**(1998), 210.
- [35] 中井 泉, 泉 富士夫: “粉末 X 線回折の実際”, 第 2 版, 朝倉書店, 東京, (2009), 32-33.
- [36] P. Scardi, M.Leoni, G.Cappuccio, J.I.Langforda and R.J.Cernik: *Materials Science Forum*, (1996), 228-231, 207-212.
- [37] Bob B. He: “Two-Dimensional X-Ray Diffraction”, John Wiley& Sons, Hoboken, New Jersey, (2009), 380.
- [38] W. A. Rachinger: *J. Sci. Instrum.*, **25**(1948), 254.
- [39] 中井 泉, 泉 富士夫: “粉末 X 線回折の実際”, 第 2 版, 朝倉書店, 東京, (2009), 50.
- [40] B.E. Warren: “X-ray diffraction”, Dover Publications, New York, (1990), 258.
- [41] Jenő Gubicza: “X-Ray Line Profile Analysis in Materials Science”, Engineering Science Reference, USA, (2014), 273.
- [42] B.E. Warren: “X-ray diffraction”, Dover Publications, New York, (1990), 257-260.
- [43] F. HajyAkbar, J. Sietsma, A. J. Böttger and M. J. Santofimia: *Mater. Sci. Eng. A*, **639** (2015) 208.
- [44] J.J. Olivero, R.L.Longbothum: *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **17** (1977), 233.

- [45] Bob B. He: “Two-Dimensional X-Ray Diffraction”, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, (2009), 379.
- [46] P. Gay, P. B. Hirsch and A. Kelly: *Acta Metall.*, **1** (1953), 315.
- [47] 鈴木 秀次: “転位論入門”, アグネ, 東京, (1974) 70.
- [48] 美浦康宏: *まてりあ*, **45** (2006), 371.
- [49] G. K. Williamson and R. E. Smallman: *Philos. Mag.*, **1** (1956), 34.
- [50] R. E. Smallman and K. H. Westmacott: *Philos. Mag.*, **2** (1957), 669.
- [51] 田中啓介, 鈴木賢治, 秋庭義明, 菖蒲敬久: “放射光による応力とひずみの評価”, 養賢堂, 東京, (2009), 24.
- [52] 藤野宗昭, 新田哲夫, 山本正弘, 平修二: *材料*, **20**(1971), 827.
- [53] F. C. Frank: *Research Supplement 2-II* (1949), 541.
- [54] A. J. C. Wilson: *Research Supplement 2-II* (1949), 542.
- [55] A. J. C. Wilson: *Acta Cryst.*, **5** (1952), 318.
- [56] T. Ungár and A. Borbély: *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 3173.
- [57] A. Borbély: *Scr. Mater.* **217** (2022), 114768.
- [58] P. Scardi, M. Leoni and R. Delhez: *J. Appl. Cryst.*, **37**(2004), 381.
- [59] S. Takebayashi, T. Kunieda, N. Yoshinaga, K. Ushioda and S. Ogata., *ISIJ Int.*, **50** (2010), 875.
- [60] Á. Révész, T. Ungár, A. Borbély and J. Lendvai: *Nanostruct. Mater.*, **7**(1996), 779.
- [61] S. Takaki, T. Masumura, F. Jiang and T. Tsuchiyama: *Tetsu-to-Hagané*, **104** (2018), 683(in Japanese).
- [62] A. Borbély: *Scr. Mater.* **217** (2022), 114768.
- [63] B.E. Warren and B.L. Averbach: *J. Appl. Phys.*, **21** (1950), 595 ; **23** (1952), 497.
- [64] Jenő Gubicza: “X-Ray Line Profile Analysis in Materials Science”, Engineering Science Reference, USA, (2014), 54-56.
- [65] Jenő Gubicza: “X-Ray Line Profile Analysis in Materials Science”, Engineering Science Reference, USA, (2014), 173-175.
- [66] Jenő Gubicza: “X-Ray Line Profile Analysis in Materials Science”, Engineering Science Reference, USA, (2014), 175-176.
- [67] 佐藤 成男: *金属*, **80** (2010), 1017.

- [68] T. Ungár, S. Ott, P. G. Sanders, A. Borbély and J. R. Weertman: *Acta mater.*, **46**(1998), 3693.
- [69] K. Yaegashi: *Tetsu-to-Hagané*, **91**(2005), 655(in Japanese).
- [70] T. Ungár, A. Borbély, G. R. Goren-Muginstein, S. Berger and A. R. Rosen: *Nanostruct. Mater.*, **11**(1999), 103.

第3章 ミリング試料のラインプロファイル解析および TEM 観察

3.1 緒言

金属粉末の用途は、粉末冶金、電磁波シールド塗料、導電ペースト、磁気記録粉末、触媒など多岐に渡る。そのなかで粉末冶金は、鑄造や機械加工では困難な複雑な形状の部品を寸法精度良く大量生産できることから自動車や家電の部品、医療器具などさまざまな用途で使用されている[1]。粉末冶金の製造工程では原料粉末の混合にボールミルが用いられている。振動型および遊星型ボールミルは加工エネルギーが大きくメカニカルアロイの作製に使用されたり高融点金属を低融点で焼結できるようにするための微粉末作製に使用されたりしている。一方、回転型ボールミルは、加工エネルギーが小さく長時間を要するものの一回に1トン以上の粉末を処理することが可能なため大量生産が必要な産業分野に適した手法といえる。また、延性の高い金属にとっては強加工ミリングでは粉末同士による造粒、ボールや容器への凝着による加工度の低下や処理粉末の回収率の減少といった問題が生じるが弱加工ミリングではその問題を軽減できるという利点もある[2]。

強加工ボールミルで高転位密度となった粉末を焼結させると微細粒を形成し通常材よりも高強度のバルク製品を作製する事ができる[2]。このように粉末中の転位は焼結後も消える事はなくバルク製品の強度、靱性などの諸物性に影響を及ぼしている可能性がある。よって粉末の転位密度を精度良く定量する技術は品質管理や技術開発にとって不可欠である。強加工ボールミルされた粉末についてはX線ラインプロファイル解析(X-ray Line Profile Analysis: XLPA)により転位密度や粉末の粒度分布を定量する実験[3-9]が行われているがXLPAの結果を転位組織と対応させている事例がなく妥当性に疑問が残る。また産業利用として一般的な弱加工ミリング（回転型ボールミリング）に対してのXLPAがまだ行われておらず適用可能かが不明である。そこで本論文では、回転ボールミリングで弱加工を施した純鉄粉末のXLPAと走査型透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscope: STEM)による粉末断面の転位組織を観察する事を目的とした。

3.2 実験方法

3.2.1 粉末試料作製

粒径 32 μm 以下に篩分けした純度 99.8wt%の鉄粉 2g と直径 10mm のアルミナボール 23 個を MC ナイロン製のポットに入れてアサヒ理化製作所製の小型ボールミル架台 AV-1 型のローラーに乗せて 365rpm で回転させた。装置の模式図を Fig. 3.1 に示す。ミリング時間は、0h, 1h, 6h とした。

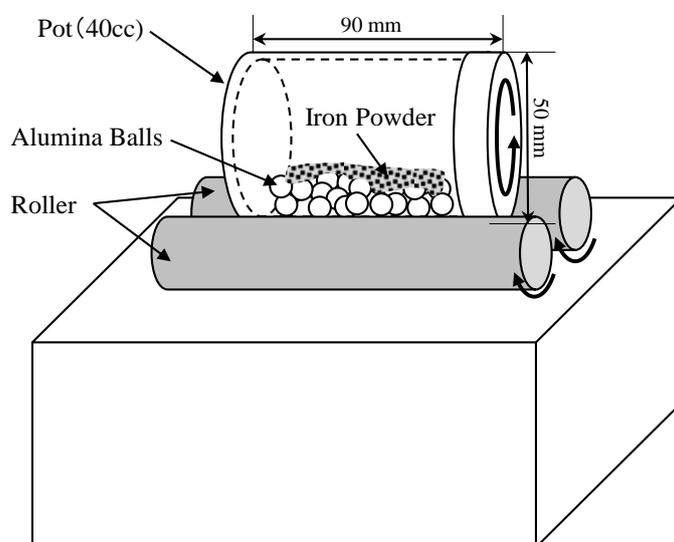


Fig. 3.1. Schematic diagram of the ball mill.

3.2.2 X線回折

リガク製のX線回折(X-ray Diffraction: XRD)装置 SmartLabを使用し、Bragg-Brentano光学系にて回折角 $2\theta = 43^\circ \sim 142^\circ$ の範囲でミリング前後の粉末試料の広角X線回折測定を行った。入射X線はCuK α 線(45 kV, 200 mA), 発散スリットと散乱スリットは2/3 deg, 受光スリットは0.3 mm, 入射および受光ソーラスリットの発散角は5 degとし, 検出器にはグラフアイト湾曲モノクロメーターとシンチレーションカウンターを使用した。それぞれの試料から得られたX線ピークプロファイルは α -Feの $hkl = 110, 200, 211, 220, 310, 222$ でありCuK α_2

線はRachinger法[10]を用いて除去した。また、測定したX線ピークプロファイルは装置由来のピークプロファイルと試料由来のピークプロファイルとのコンボリューションであるため、標準試料としてLaB₆ (NIST 製, SRM660a) を同条件で測定して装置由来のピークプロファイルを求め、デコンボリューションにより試料由来のピークプロファイル(物理プロファイル)を抽出した。

3.2.3 透過型電子顕微鏡

ミリング前後の粉末試料を日立ハイテク製の FIB(Focused Ion Beam)-SEM(Scanning Electron Microscope)複合装置 NB5000 で粉末の粒子サイズと粒子形状を観察し、FIB マイクロサンプリング法にて TEM(Transmission Electron Microscope)用薄膜試料を作製した。TEM 観察には日本電子製の電界放出型透過電子顕微鏡 JEM-2100F を使用し 200kV で観察を行った。バンドコンターの影響を軽減して転位を見やすくするために、観察は STEM モードで行った。

3.2.4 X 線ラインプロファイル解析

3.2.4.1 modified Williamson-Hall法による \bar{C}_{hkl} , q 値, 結晶子サイズの算出

物理プロファイルには結晶子サイズと格子ひずみの両方の幅拡がりが含まれている。これらを分離する古典的な方法として Williamson-Hall 法がよく利用されている[11]。ここで $K=2\sin\theta/\lambda$, $\Delta K=(\Delta 2\theta)\cos\theta/\lambda$ である。

$$\Delta K = \xi K + \frac{1}{\langle t \rangle_{\text{vol}}} \quad (3.1)$$

この式は変数を K とする一次関数なので物理プロファイルのピーク位置 K と積分幅 ΔK を、それぞれ x 座標と y 座標としてプロットすれば直線の傾きから格子ひずみの積分幅 ξ が求まり、 x 切片の逆数から体積加重平均の結晶子サイズ $\langle t \rangle_{\text{vol}}$ が求まる。

しかし、実際に鉄の Williamson-Hall プロットを行うと Fig. 3.2(a)に示すように測定点がジグザグになり直線上に乗らないため正確に測定する事ができない。その原因はひずみの異方性を考慮してないためである。

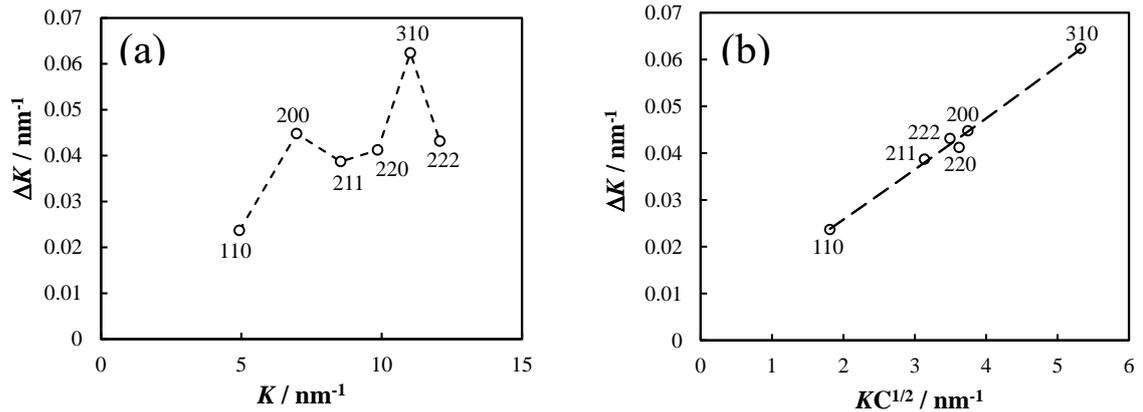


Fig. 3.2. (a) Williamson-Hall and (b) modified Williamson-Hall plots for 6 hours ball-milled specimen.

そこで T. Ungár and A. Borbély は Williamson-Hall の式に平均コントラスト・ファクター \bar{C}_{hkl} を取り入れた modified Williamson-Hall 法[12]を提案して解決した。その基本式は以下である。

$$\Delta K \cong \frac{1}{\langle t \rangle_{\text{vol}}} + \left(\frac{\pi T^2 b^2}{2} \right)^{1/2} \rho^{1/2} (K \bar{C}^{1/2}) + O(K^2 \bar{C}) \quad (3.2a)$$

ただし、この式は結晶子サイズによるピーク広がり W_{size} と格子ひずみによるピーク広がり $W_{\text{distortion}}$ が両方とも Lorentz 関数で表せると仮定し $W = W_{\text{size}} + W_{\text{distortion}}$ の関係から導かれた式である。Gauss 関数で表せると仮定した場合は $W^2 = W_{\text{size}}^2 + W_{\text{distortion}}^2$ の関係から以下の式が導かれる。

$$\Delta K^2 \cong \left(\frac{1}{\langle t \rangle_{\text{vol}}} \right)^2 + \left(\frac{\pi T^2 b^2}{2} \right) \rho (K^2 \bar{C}) + O(K^4 \bar{C}^2) \quad (3.2b)$$

ここで、 T は転位の有効カットオフ半径 R_e に依存する係数、 b はバーガース・ベクトルの大きさ、 ρ は転位密度、 \bar{C} は平均コントラスト・ファクター、 $\langle t \rangle_{\text{vol}}$ は体積加重平均の結晶子サイズ、 O は高次項である。 \bar{C} は立方晶の場合は次式で表される[13].

$$\bar{C}_{hkl} = \bar{C}_{h00}(1 - qH^2) \quad (3.3)$$

$$H^2 = \frac{h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (3.4)$$

$h00$ 反射に対する \bar{C}_{h00} は A. Borbély により開発されたソフトウェア ANIZC[14]に純鉄の弾性コンプライアンスを適用して求めた。その結果 C_{h00} は全てが刃状転位と全てがらせん転位の場合、それぞれ 0.26 と 0.30 と算出され平均値の 0.28 を使用した。一方、 q の値はそれぞれ $q_{\text{edge}} = 1.29$ と $q_{\text{screw}} = 2.63$ が算出された。

\bar{C}_{h00} 以外の hkl 反射に対する平均コントラスト・ファクター \bar{C}_{hkl} は、(3.3)式に、 q_{exp} 、 \bar{C}_{h00} 、 H^2 を代入すると求める事ができる。 q_{exp} は以下の方法で算出する。

式(3.2b)に平均コントラスト・ファクターの式(3.3)を代入し高次項を消して変形すると次式が導かれる。

$$\frac{\Delta K^2 - \alpha}{K^2} \cong \beta \bar{C}_{h00}(1 - qH^2) \quad (3.5)$$

$$\beta = \left(\frac{\pi T^2 b^2}{2} \right) \rho, \quad \alpha = \left(\frac{1}{\langle t \rangle_{\text{vol}}} \right)^2 \quad (3.6)$$

この式は変数を H^2 とする一次関数なので H^2 と $(\Delta K^2 - \alpha)/K^2$ を、それぞれx座標とy座標として Fig. 3.3に示すようにプロットし、プロットが直線上に乗る最適な α を求めれば、x切片の逆数から q_{exp} が求まり(3.7)式に代入すると、らせん転位の割合 f_{screw} と刃状転位の割合 f_{edge} を求める事ができる。

$$f_{\text{screw}} = 1 - f_{\text{edge}} = \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{edge}}}{q_{\text{screw}} - q_{\text{edge}}} \quad (3.7)$$

\bar{C}_{hkl} を用いて作成したmodified Williamson-HallプロットをFig. 3.2(b)に示す。このy切片の逆数からは体積加重平均の結晶子サイズ $\langle t \rangle_{\text{vol}}$ が求まる。

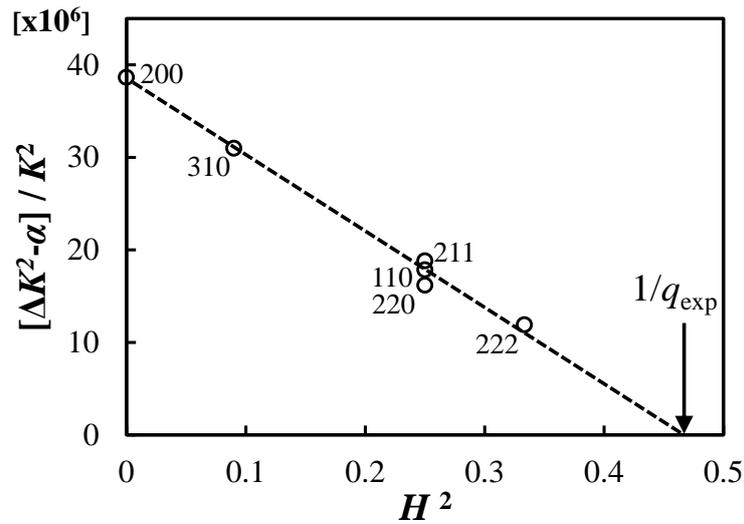


Fig. 3.3. Determination of the parameter q for 6 hours ball-milled specimen.

3.2.4.2 modified Warren-Averbach法による転位密度，結晶子サイズ，転位配置パラメーターの算出

結晶子サイズと格子ひずみの幅拡がり積分幅の足し算で畳み込むWilliamson-Hall法に対し，フーリエ係数 A の実部（ \cos 項）の掛け算で畳み込むWarren-Averbach法[15]という古典的手法もあるがWilliamson-Hall法と同様，ひずみの異方性の影響により正確な計算が不可能である．そこでT. Ungárらは，Warren-Averbach法に格子ひずみと転位の関係式(3.8)[16, 17]を組み込んだmodified Warren-Averbach法[12]を開発し，modified Williamson-Hall法で算出した平均コントラスト・ファクター \bar{C}_{hkl} をmodified Warren-Averbachの式(3.9)に代入する事でひずみの異方性の影響を取り除いた．

$$\langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle \cong \frac{\rho \bar{C}_{hkl} b^2}{4\pi} \ln \left(\frac{R_e}{L} \right) \quad (3.8)$$

ここで ρ , b , R_e はそれぞれ，転位密度，バーガース・ベクトルの大きさ，転位の有効カットオフ半径， \bar{C}_{hkl} は転位の平均コントラスト・ファクターである．

$$\ln A(K, L) \cong \ln A^S(L) - \rho B^* L^2 \ln \left(\frac{R_e}{L} \right) (K^2 \bar{C}_{hkl}) + O(K^2 \bar{C}_{hkl})^2 \quad (3.9)$$

ここで $B^* = \pi b^2 / 2$ である．modified Warren-Averbach 法の式は， $K^2 \bar{C}_{hkl}$ を変数とする二次関数なので $K^2 \bar{C}_{hkl}$ と $\ln A(K, L)$ を，それぞれ x 座標と y 座標として Fig. 3.4(a) のようにプロットして二次回帰分析を行えば，さまざまな L に対して y 切片から結晶子サイズに係る $\ln A^S(L)$ が求まり，1 次の係数から転位密度に係る $-\rho B^* L^2 \ln(R_e/L)$ が求まる．

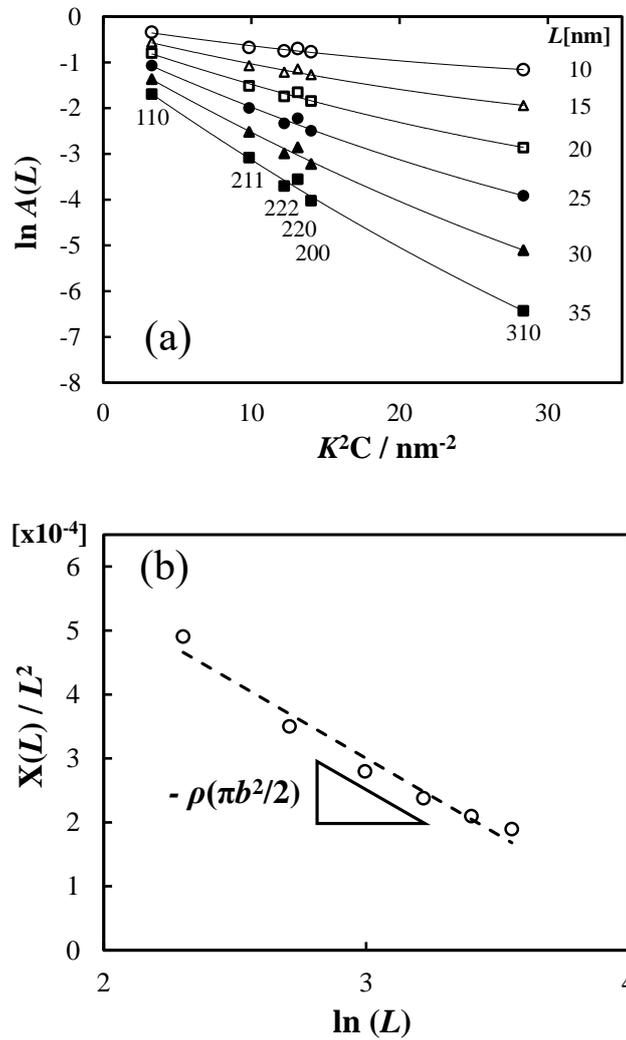


Fig. 3.4. (a) Modified Warren–Averbach plot and (b) plot of $X(L)/L^2$ vs. $\ln(L)$ for 6 hours ball-milled specimen.

ここで $X(L) = -\rho B^* L^2 \ln(R_e/L)$ と置き、 L^2 で割ると以下の式が得られる[18].

$$\frac{X(L)}{L^2} = \rho B^* \ln\left(\frac{R_e}{L}\right) = \rho B^* \ln R_e - \rho B^* \ln L \quad (3.10)$$

これは、変数を $\ln L$ とした一次関数なので、 $\ln L$ と $X(L)/L^2$ をそれぞれ x 座標と y 座標として

Fig. 3.4(b)のようにプロットし線形回帰分析をすれば、直線の傾きから $-\rho B^* = -\rho(\pi b^2/2)$ が

求まり、バーガス・ベクトルの大きさ b を代入すると転位密度 ρ が決まる。

また y 切片から $\rho B^* \ln R_e$ が求まり、これを ρB^* で割ると R_e が決まるので、以下の式より転位配置パラメーター M^* が求められる。ここで $R_e^* = R_e / \exp 2$ である。

$$M^* = R_e^* \sqrt{\rho} \quad (3.11)$$

この R_e^* は転位配列にも関与する。仮に転位のひずみ場が互いに遮蔽し合うと格子中のトータルひずみ量は低くなり R_e^* の値は小さくなる。また、 $A^S(L)$ を y 軸、 L を x 軸にプロットしたときの $L=0$ 近傍の初期勾配から求まる直線の x 切片からは、面積加重平均の結晶子サイズ $\langle t \rangle_{\text{area}}$ が決まる。結晶子を球状と仮定した場合の体積加重平均の結晶子サイズ $\langle D_V \rangle$ と面積加重平均の結晶子サイズ $\langle D_A \rangle$ はそれぞれ(3.12)式から求められる。

$$\langle D_V \rangle = \frac{4}{3} \langle t \rangle_{\text{vol}} \quad (3.12a)$$

$$\langle D_A \rangle = \frac{3}{2} \langle t \rangle_{\text{area}} \quad (3.12b)$$

粒子サイズ分布を(3.13)式で表される対数正規分布と仮定すると、標準偏差 σ と中央値 m は(3.14)式から求まる[19].

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} (\ln \sigma) x} \exp \left[-\frac{(\ln x - \ln m)^2}{2(\ln \sigma)^2} \right] \quad (3.13)$$

$$\ln \sigma = \sqrt{\ln(\langle D_V \rangle / \langle D_A \rangle)} \quad (3.14a)$$

$$m = \frac{\langle D_A \rangle}{\exp \left[\frac{5}{2} (\ln \sigma)^2 \right]} \quad (3.14b)$$

3.3 実験結果と考察

3.3.1 X線ラインプロファイル解析

Fig. 3.5 にミリング前 (0h) およびミリング後 (1h, 6h) の試料の 110 回折ピークを示す。ピーク形状の変化を分かりやすくするため最大強度を基準にして規格化している。

ミリング時間の増加にともない回折ピークがブロード化している。この事はミリングによる転位の増加と結晶子サイズの減少によると考えられる。

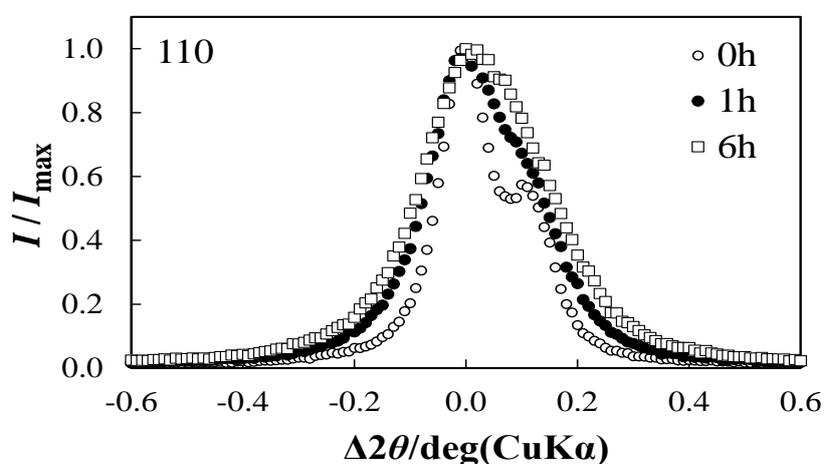


Fig. 3.5. X-ray diffraction patterns of 110 Bragg peaks of 0h (before milling), 1 hour and 6 hours milled states.

Fig. 3.6に (a) 転位密度, (b) 結晶子サイズ, (c) 転位配置パラメーター, (d) らせん転位の割合を示す。結晶子サイズについてはmodified Williamson-Hall法とmodified Warren-Averbach法の両方で算出したが後者の方を掲載した。なぜならば, modified Williamson-Hall法ではピークプロファイル全体ではなく積分幅あるいは半値幅だけを用いて解析している事, そして実試料のひずみと結晶子サイズの分布をLorentz関数型とGauss関数型のどちらかに仮定する必要があり信頼性が低い事[20]から, 近年ではピークプロファイル形状全体をフーリエ変換するmodified Warren-Averbach法による結晶子サイズ解析の方が一般的だからである。

また、本研究で求められた転位密度と結晶子サイズの値の妥当性を検証するため、本研究の結果を純鉄粉末における他の研究結果[21, 22] と比較検討した. Table 3.1 にその比較を示す.

Table 3.1. Comparison between the results of this study and previous studies.

Method of analysis	Initial powder	Sample preparation	Milling time	Dislocation density $\rho / \text{m}^{-2}(\times 10^{15})$	Crystallite size $\langle t \rangle_{\text{area}} / \text{nm}$	Crystallite size $\langle t \rangle_{\text{vol}} / \text{nm}$
This study	Pure iron (99.8 % pure) Size : < 32 μm	Ball-mill (365 rpm)	0 h	0.5	118	556
			1 h	2.0	63	269
			6 h	2.5	54	267
			0 h	0.8	—	≥ 160
Révész's study	High purity iron Size : ca. 45 μm	Planetary ball-mill	24 h	—	—	75 \pm 10
			50 h	—	—	54 \pm 10
			1 week	16.5	—	19 \pm 2
			1 month	15.3	—	18 \pm 2
			Annealed	0.05	—	59 \pm 2
Khatirkara's study	High purity iron (99.99% pure) Size : 10-15 μm	Planetary high- energy ball-mill (300 rpm)	4 h	1.7	—	532
			8 h	2.3	—	391
			12 h	3.1	—	382
			16 h	3.0	—	340
			20 h	3.6	—	270

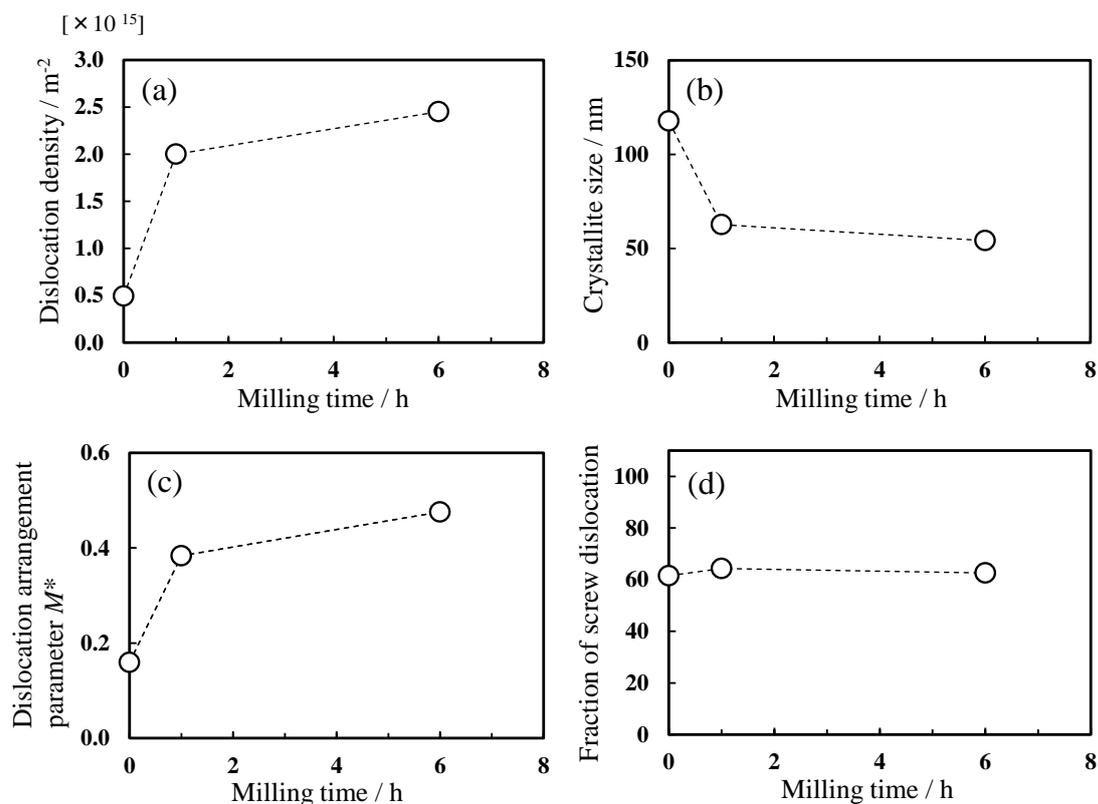


Fig. 3.6. Changes in (a) dislocation density, (b) crystallite size, (c) dislocation arrangement parameter M^* and (d) fraction of screw dislocation as a function of milling time.

本研究結果ではミリング時間とともに転位密度が増加し結晶子サイズは減少しており、この傾向は Table 3.1 に示す他の研究結果と一致している。他の研究では強加工と長時間で転位密度の差を評価しているが、本研究のように弱加工と短時間であっても転位密度の差の評価が可能である事がわかった。

Fig. 3.7 に粒子サイズ分布を示す。ミリング時間が長くなるにつれて粒子サイズ分布の幅が狭くなっている事からミリングの進行にともない結晶子サイズが均一になっていく傾向がわかる。

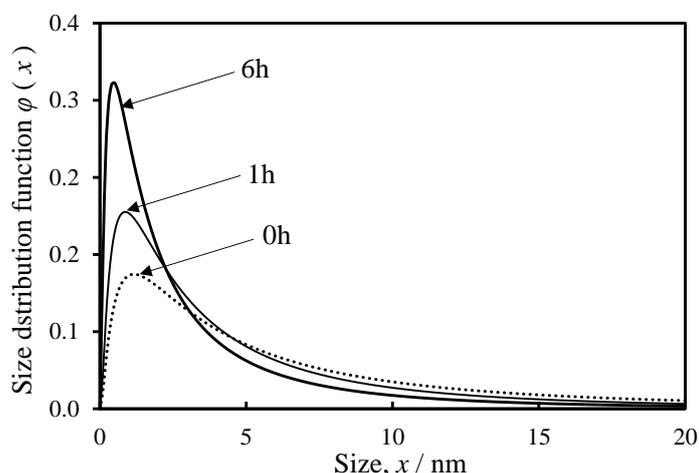


Fig. 3.7. Change in size distribution function before and after ball milling.

らせん転位と刃状転位は Fig. 3.6(d) に示すようにミリング前後で 6 : 4 の割合のまま変化はなかった。R. K. Khatirkar らの研究 [21] ではミリング前のデータは無いがミリングの初期には、らせん転位が主成分であり 8, 12, 16 時間のミリング加工により、らせん転位と刃状転位が半々になり 20 時間後にはふたたび、らせん転位が主成分となっている。

M^* は Fig. 3.6(c) に示すようにミリング前後でいずれも小さい値であり転位密度は高い状態で転位双極子や転位セル組織が形成している事を表している。転位双極子とは安定配置になった転位のペアであり、転位セルとは比較的転位密度の低い領域が高転位密度の壁で仕切られた組織である。

3.3.2 SEM, STEM 観察

Fig. 3.8 にミリング前と 6h ミリング後の試料の SEM 写真を示す. ミリング前後で粒子は丸みを帯びた形状から凹凸のある平板状に変化し, 小さな粒子が減少して粒径も全体的に増加している. これは純鉄が非常に高い延性をもつため, ボールの衝撃によって小さな粒子が凝集して大きくなり平らに潰されたためと考えられる.

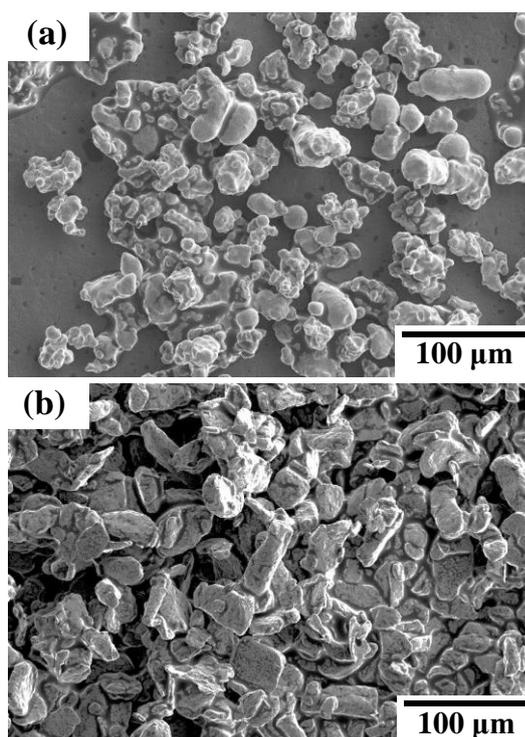


Fig. 3.8. SEM micrographs of (a) 0h (before milling) and (b) 6h milling specimens.

Fig. 3.9 にミリング前の粒子の STEM 明視野像と NBD (Nano Beam Diffraction) パターンを示す. Fig. 3.9 (a)は[111]方位から観察した粒子の全体像であり球状の単結晶である事がわかった. XRD から求められる結晶子サイズ(Crystallite size)はコヒーレント・ドメイン(転位などの格子欠陥に囲まれた領域)であり SEM で観察される粒子サイズや STEM で観察される単結晶領域サイズよりずっと小さいため一致はしなかった. ただし, 粉末の粒子サイズが結晶子サイズレベル (500 nm 未満) になっていれば XLPA から求められる結晶子サイズと TEM で観察されるような粒子サイズが等しくなるため XLPA により粒子サイズと

転位密度変化を同時に非破壊で測定解析する事が可能となる[23]. 例えば T. Ungár は高エネルギーボールミリングで WC をナノサイズまで粉砕し, その粉末のサイズ分布を XLPFA で算出し TEM 観察による粒子サイズ分布と比較して等しいと述べている[3]. 粒子の中央にある $0.5\mu\text{m}$ ほどの白いコントラストは不純物の Mn_2SiO_4 (Tephroite)である. 粒子中央と外側の拡大図をそれぞれ Fig. 3.9 (b)と Fig. 3.9(c)に示す. 粒子中央部より外側の方が転位密度はやや高いが転位セルの形成は観察されなかった.

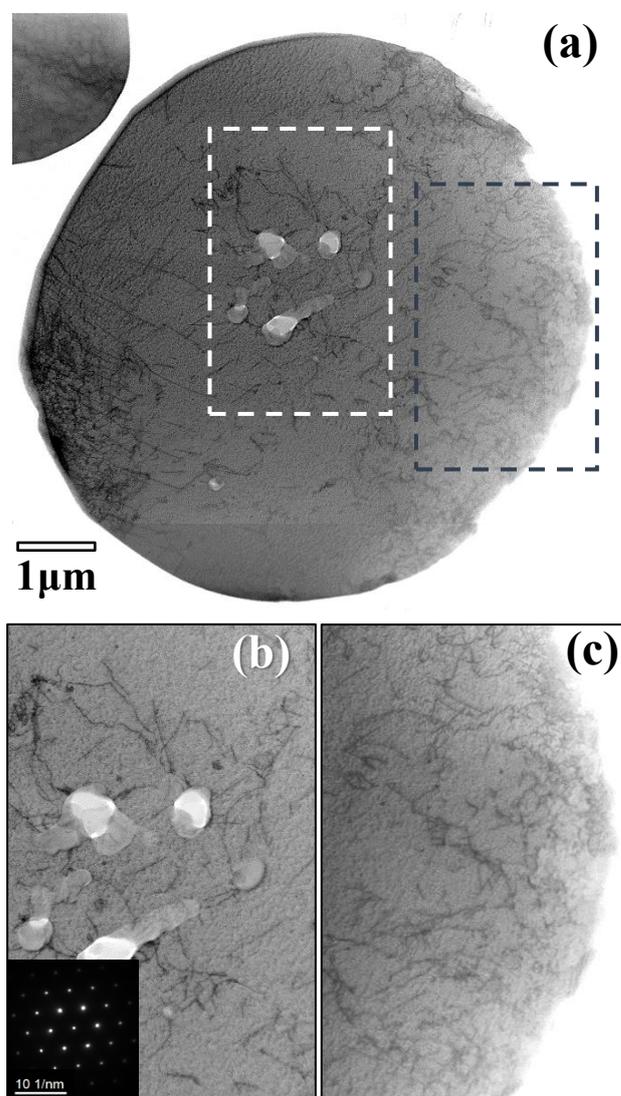


Fig. 3.9. (a) Overview Bright-field STEM image of an un-milled particle. The white contrasting particles of about $0.5\mu\text{m}$ diameter in the center are impurity (Mn_2SiO_4). Magnified images of (b) inside with NBD pattern along the [111] zone axis and (c) outside.

Fig. 3.10(a) に 6 時間ミリングした粒子の STEM 明視野像を示す. 観察した粒子の中心を [111] 方位に合わせて観察している. Fig. 3.10(b)に示す粒子外側では $0.5\mu\text{m}$ 以下のコントラストの異なる複数の粒子 (サブグレイン) が形成しているのに対し, Fig. 3.10(c)に示す粒子中央側では転位セルが形成しかけているもののサブグレインは観察されない.

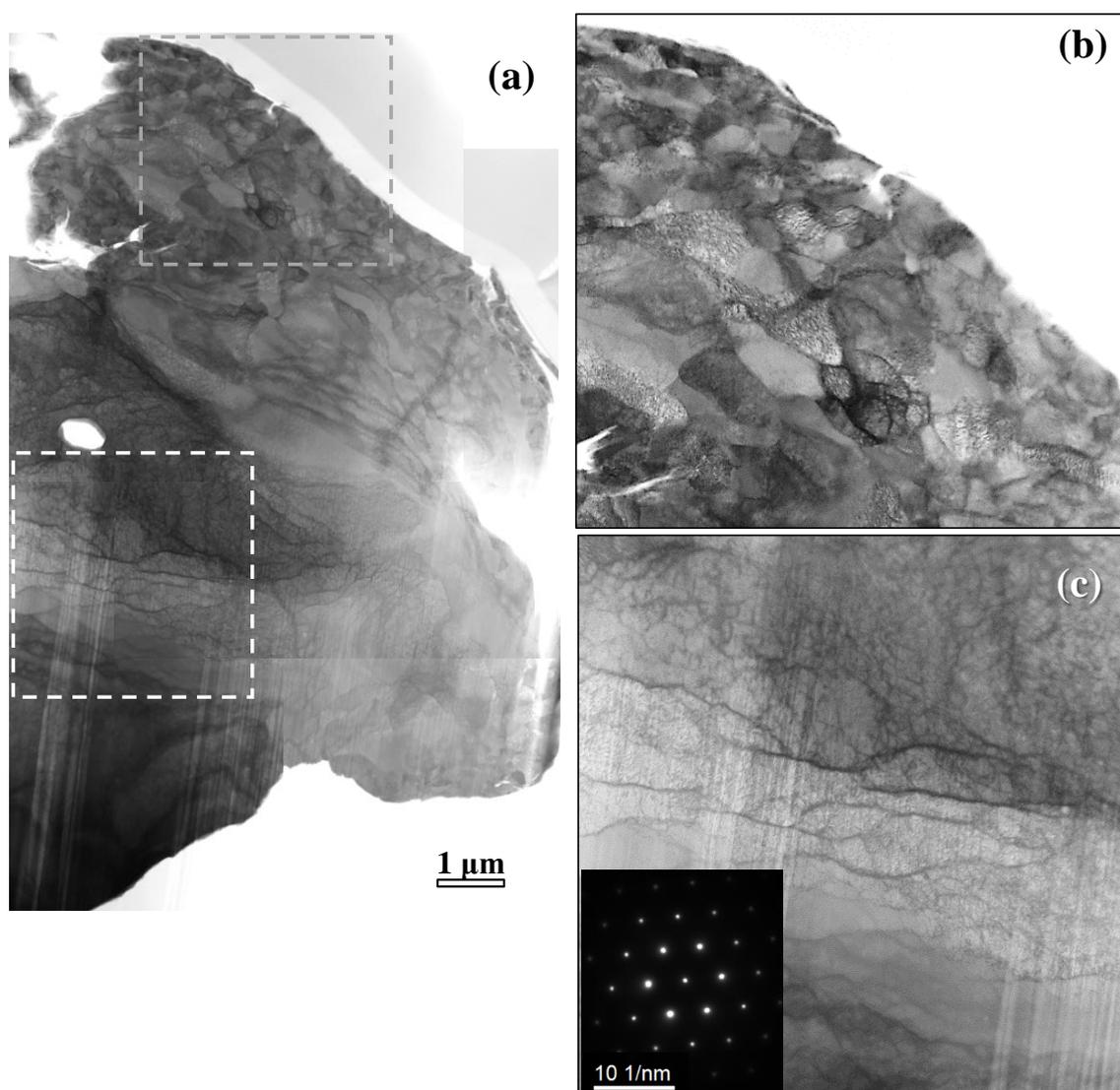


Fig. 3.10. (a) Overview Bright-field STEM image of 6 hours ball-milled specimen. Magnified images of (b) outside and (c) inside with NBD pattern along the [111] zone axis.

Fig. 3.11(a) に 6 時間ミリングした別の粒子の STEM 明視野像を示す。粒子の中心近傍を [001] 方位に合わせて観察している。Fig. 3.11(b)に示す粒子外側では冷延鋼板などに見られるようなラメラ状組織が観察されるのに対し、Fig. 3.11(c)に示す粒子中央部では転位密度は高いものの転位セルの形成は観察されなかった。

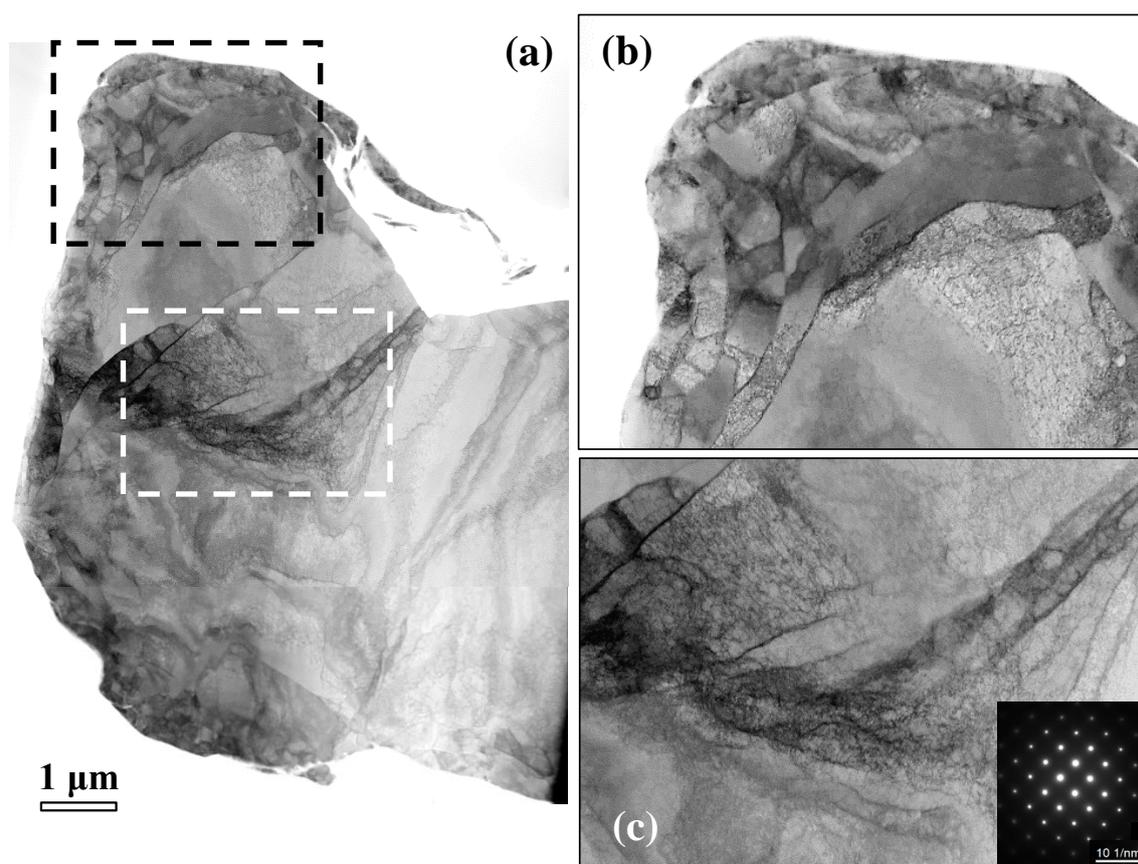


Fig. 3.11. (a) Overview Bright-field STEM image of another 6h milled particle. Magnified images of (b) outside and (c) inside with NBD pattern along the [001] zone axis.

したがって、ボールミリングでは粒子の表面側に転位が選択的に蓄積して転位セルを形成しているという事が STEM 観察により明らかになった。藤原ら[2]は強加工ミリングしたチタン粉末と SUS316L 粉末の表面と内部を TEM 観察し、いずれも粒子の内部が通常加工組織を有し表面がナノ結晶粒組織を有する二重構造になっていると述べており、その特徴は今回の弱加工ミリングでの STEM 観察結果と似ている。

このように転位セルを形成している場合、転位壁に蓄積された転位は重複しているため STEM で転位の本数をカウントする事は困難である。また転位密度は観察位置によって異なっているため STEM で転位密度を測定しようとする測定領域の選択誤差が発生する。よって STEM で転位密度を定量する事は困難であり再現性も低くなると考えられる。一方 XLPA は転位周りのひずみ場をトータルとして検出しており分析領域も広範囲であるため転位密度の変化を調査するには適していると考えられる。

なお、試料への X 線侵入深さは以下の式[24]から求められる。ここで G_x は回折 X 線利用率、 α と β は、それぞれ X 線入射角と出射角であり対象反射法（本研究での測定法）では等しい。 μ は線吸収係数であり $\text{CuK}\alpha$ 線で純鉄を測定する場合は 2379.4 cm^{-1} となる。

$$t = -\frac{\ln(1 - G_x)}{\mu(1/\sin \alpha + 1/\sin \beta)} \quad (3.15)$$

回折 X 線利用率 G_x が 99% の時は、純鉄への侵入深さは約 $4 \sim 9 \mu\text{m}$ となるが、試料の深い所ほど X 線は試料に吸収されるため深い部分から回折される X 線はピークプロファイルの形成にほとんど寄与しない。よって XLPA の場合は、 G_x を 99% とせずに $1/e$ つまり 36.8% とする方が妥当と考えられ、その時の X 線侵入深さは $0.4 \sim 0.9 \mu\text{m}$ である。よって XLPA で評価している転位密度は主に粒子表面の転位セル形成層に相当すると考えられる。

3.4 結言

低エネルギーボールミリングで弱加工された物質に対して XLPA がどの程度有効であるかという事とミリングによってどのような転位組織が形成されて XLPA の結果にどのように反映されているかを解明するため、低エネルギー・ボールミリングで弱加工を施した純鉄粉末の X 線ラインプロファイル解析と STEM による粉末断面の転位組織を観察し以下の知見を得た。

- (1) XLPA では弱加工・短時間のよう小さな変化でも転位密度，結晶子サイズなどを評価する精度がある事が実証された。
- (2) X 線侵入深さを考慮すると XLPA で評価している転位密度は粒子全体ではなく主に転位密度の高い表面側（転位セルが形成している部分）であるという事が分かった。
- (3) STEM 観察により転位は粒子全体に均等に存在しておらず表面側で選択的に蓄積し転位セルやサブグレインを形成していた。Fig. 3.12 にミリング前後のイメージを示す。ミリングによる塑性変形は内部よりも表面で起こりやすく転位どうしによるピニングによって表面に転位が留まることにより，粒子表面ほど転位密度が高くなると考えられる。また鉄は延性が高いためミリングによって粒子どうしが凝集し，小さな粒子が大きな粒子の表面をコーティングする。小さな粒子と大きな粒子の接合界面は結晶方位が揃っていないため転位すべり運動の絶対的な障壁となりコーティングしている小さな粒子側では転位セルやサブグレインが形成しやすい。このようにしてミリング後の粒子では内部と表面に転位密度の差が生じると予想される。

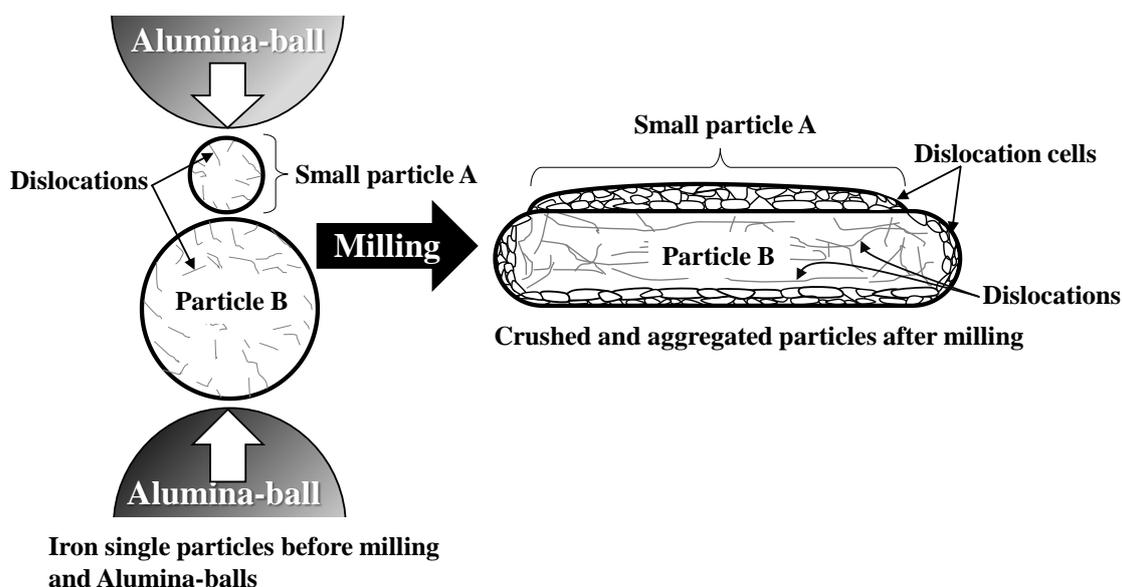


Fig. 3.12. Schematic diagram of evolution of dislocation and aggregation of particles by milling process. Small particles A and particle B are crushed and integrated by milling to form dislocation cells on the surface.

参考文献

- [1] T. Konada: *Resour. Process.*, **40** (1993), 26(in Japanese). <https://doi.org/10.4144/rpsj1986.40.26>
- [2] Hiroshi Fujiwara, Eiji Oda and Kei Ameyama: *Tetsu-to-Hagané*, **94** (2008), 608(in Japanese). <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.94.608>
- [3] T. Ungár, A. Borbély, G. R. Goren-Muginstein, S. Berger and A. R. Rosen: *Nanostruct. Mater.*, **11**(1999), 103. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(99\)00023-9](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(99)00023-9)
- [4] J. Gubicza, M. Kassem, G. Ribárik and T. Ungár: *Mater. Sci. Eng. A*, **372** (2004), 115. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.12.016>
- [5] S. Vives, E. Gaffet and C. Meunier: *Mater. Sci. Eng. A*, **366** (2004), 229. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00572-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00572-0)
- [6] M. Mhadhbi, M. Khitouni, L. Escoda and J. J. Suñol: *Mater. Lett.*, **64** (2010), 1802. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.05.038>
- [7] H. Laala-Bouali, F. -Z. Bentayeb, S. Louidi, X. Guo, S. Tria, J. J. Sunol and L. Escoda: *Adv. Powder Technol.*, **24**(2013), 168. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2012.04.007>
- [8] V. Soleimanian and M. Mojtahedi: *Appl. Phys. A*, **119** (2015), 977. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9054-y>
- [9] J. B. Chen, L. M. Luo, J. S. Lin, X. Zan, X. Y. Zhu, G. N. Luo and Y. C. Wu: *J. Alloy. Compd.*, **694** (2017), 905. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.038>
- [10] W. A. Rachinger: *J. Sci. Instrum.*, **25**(1948), 254. <https://doi.org/10.1088/0950-7671/25/7/125>
- [11] G. K. Williamson and W. H. Hall: *Acta Metall.*, **1**(1953), 22. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
- [12] T. Ungár and A. Borbély: *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 3173. <https://doi.org/10.1063/1.117951>
- [13] T. Ungár and G. Tichy: *Phys. Status Solidi A*, **171**(1999), 425. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(199902\)171:2<425::AID-PSSA425>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199902)171:2<425::AID-PSSA425>3.0.CO;2-W)
- [14] A. Borbély, J. Dragomir-Cernatescu, G. Ribárik and T. Ungár: *J. Appl. Crystallogr.*, **36**(2003), 160. <https://doi.org/10.1107/S0021889802021581>
- [15] B. E. Warren and B. L. Averbach: *J. Appl. Phys.*, **21** (1950), 595. <https://doi.org/10.1063/1.1699713>

- [16] M. A. Krivoglas: Theory of X-Ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals, Plenum Press, New York, (1969).
- [17] Fundamental Aspects of Dislocation Theory, Vol.II, NBS Special Publication 317, ed. by J.A.Simmons, R.de Wit and R.Bullough, National Bureau of Standards, Washington, DC, (1970), 1195.
- [18] T. Ungár, S. Ott, P. G. Sanders, A. Borbély and J. R. Weertman: *Acta mater.*, **46**(1998), 3693.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00001-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00001-9)
- [19] T. Ungár, I. Dragomir-Cernatescu and D. Louër. Audebrand: *J. Phys. Chem. Solids*, **62**(2001), 1935.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(01\)00029-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(01)00029-4)
- [20] P. Scardi, M. Leoni and R. Delhez: *J. Appl. Crystallogr.*, **37**(2004), 381. <https://doi.org/10.1107/S0021889804004583>
- [21] R. K. Khatirkar and B. S. Murty: *Mater. Chem. Phys.*, **123** (2010), 247.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.04.004>
- [22] Á. Révész, T. Ungár, A. Borbély and J. Lendvai: *Nanostruct. Mater.*, **7**(1996), 779.
[https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(96\)00048-7](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(96)00048-7)
- [23] T. Ungár: *Mater. Sci. Eng. A*, **309–310** (2001), 14. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01685-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01685-3)
- [24] 早稲田 嘉夫, 松原 英一郎: “X 線構造解析”, 第 2 版, 内田老鶴圃, 東京, (1999), 89-91.

第4章 微小部法による湾曲試料のラインプロファイル解析

4.1 緒言

4.1.1 背景

金属材料の分野では転位密度，結晶子サイズ，転位セル形成の有無，らせん転位の増減など複数の情報を評価することのできるX線ラインプロファイル解析法 (X-ray Line Profile Analysis: XLPA) が注目され始めている。この測定法には角度分解能の高い集中法(Bragg-Brentano)が一般的に用いられているが1~2 cm四方の平滑な測定面が必要なためローラーのような湾曲部や部品の局所のような微小部への適用が困難という問題がある。

一方，X線残留応力測定分野ではすでに微小領域のX線回折装置による測定（以下，微小部法）で細い線材や微小部品の角部など曲率半径の小さい湾曲部の応力測定が行われている。微小部法を用いれば湾曲部であってもX線照射領域は平坦とみなせるためである

[1]。

X線回折ピークのシフト量を評価するX線残留応力測定に対し，XLPAではピークプロファイル全体を評価する。その際に対象試料の実測ピークプロファイルから装置由来のピークプロファイルをデコンボリューションで除去するとう前処理が必要とされるが，放射光を用いると装置由来のピーク幅が無視できるほど小さくなるためデコンボリューションの必要性が低いという利点がある。その他にも放射光にはビーム径が非常に細く輝度も高いという利点もあるが巨視的平均を求めるには測定体積 (gauge volume) 内に少なくとも数千個の結晶粒が存在することが必要なのでビーム径が数10 μm で試料の結晶粒径に近い場合は統計精度に問題があり[2]，実験機械が限定されるという問題もある。

一方，ラボでの微小部法ではプローブ径が1mm ϕ 前後で統計精度の問題が放射光に比べて小さい。しかし角度分解能が低いためXLPAを適用している事例は少なく精度も不確かである。そこで本研究では，ラボでの微小部法と集中法でXLPAの結果を比較するとともに湾曲試料への適用限界も検討した。

まず集中法を使用した場合、試料の湾曲率が上がるに従いX線ピークプロファイルがどのように変化するかを調べた。

次に平板試料を用いた場合に微小部法と集中法で同じ転位密度を算出する方法を検討し、さらに湾曲試料への微小部法の適用限界について調べた。

4.1.2 解析方法

XLPAは1950年代から存在しておりWilliamson-Hall法[3]とWarren-Averbach法[4]が有名である。しかし、これらの手法は金属のもつひずみの異方性により正確な解析ができないという問題を抱えていたため透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)による転位の直接観察が一般化するとしだいに廃れていった。しかしTEMでは高転位密度の定量が困難である事と1990年代にT. Ungárらが、ひずみの異方性を補正する手法modified Williamson-Hall / modified Warren-Averbach法[5]を提案した事によりXLPAにふたたび注目が集まるようになった。本研究では、T. Ungárら[5-7]によって開発されたmodified Williamson-Hall / modified Warren-Averbach法を用いて転位密度、結晶子サイズ、転位配置パラメーター、らせん転位の割合を算出した。

4.2 実験方法

4.2.1 試料作製

粒径32 μm以下に篩分けした純度99.8wt%の鉄粉2gと直径10mmのアルミナボール23個をMCナイロン製のポッドに入れてアサヒ理化製作所製の小型ボールミル架台AV-1型のローラーに乗せて365rpmで回転させた。ミリング後の鉄粉とエポキシ系接着剤(エクセルエポ)を混合してテフロン製の型に流し込んで硬化させた後、剥離した試料の写真の一部をFig. 4.1に示す。左から湾曲率がR5, R10, R15となっている。Table 4.1に試料の形状とミリング時間を示す。Flatは平板状試料, R5, R10, R15はそれぞれ半径5mm, 10mm, 15mmの

半円柱状の湾曲試料である事を示す。

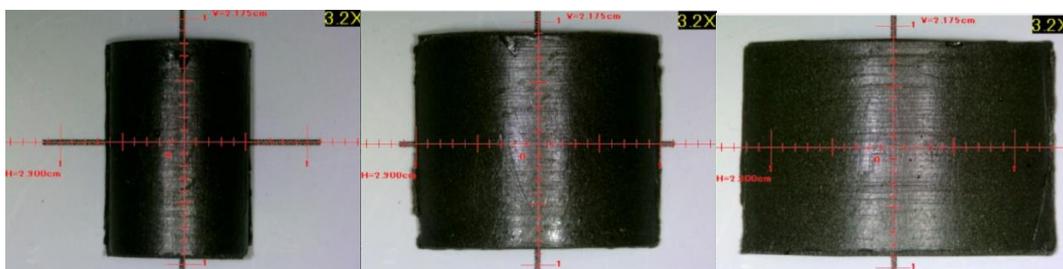


Fig. 4.1 Photographs of curved samples.

Table 4.1 Milling time and Shape of Samples.

Sample name	Milling time / h	Shape
0h-F	0	Flat
0h-R5		R5
0h-R10		R10
0h-R15		R15
1h-F	1	Flat
1h-R5		R5
1h-R10		R10
1h-R15		R15
6h-F	6	Flat
6h-R5		R5
6h-R10		R10
6h-R15		R15

4.2.2 X線回折

リガク製のX線回折(X-ray Diffraction: XRD)装置 SmartLabを使用しTable 4.1に示す試料を測定した。入射X線はCoK α 線(40 kV, 135 mA)とし、集中法では発散スリットと散乱スリットは2/3 deg, 受光スリットは0.3 mm, 入射および受光ソーラーズリットの発散角は5 degとし、検出器にはグラフィイト湾曲モノクロメーターとシンチレーションカウンターを使用した。一方、微小部法では入射側に多層膜ミラーとポリキャピラリーを使用しコリメーターサイズは0.2 mm, 検出器には半導体2次元検出器を使用して θ -2 θ 測定を行った。それぞれの光学系に対する湾曲試料の位置関係をFig. 4.2に示す。

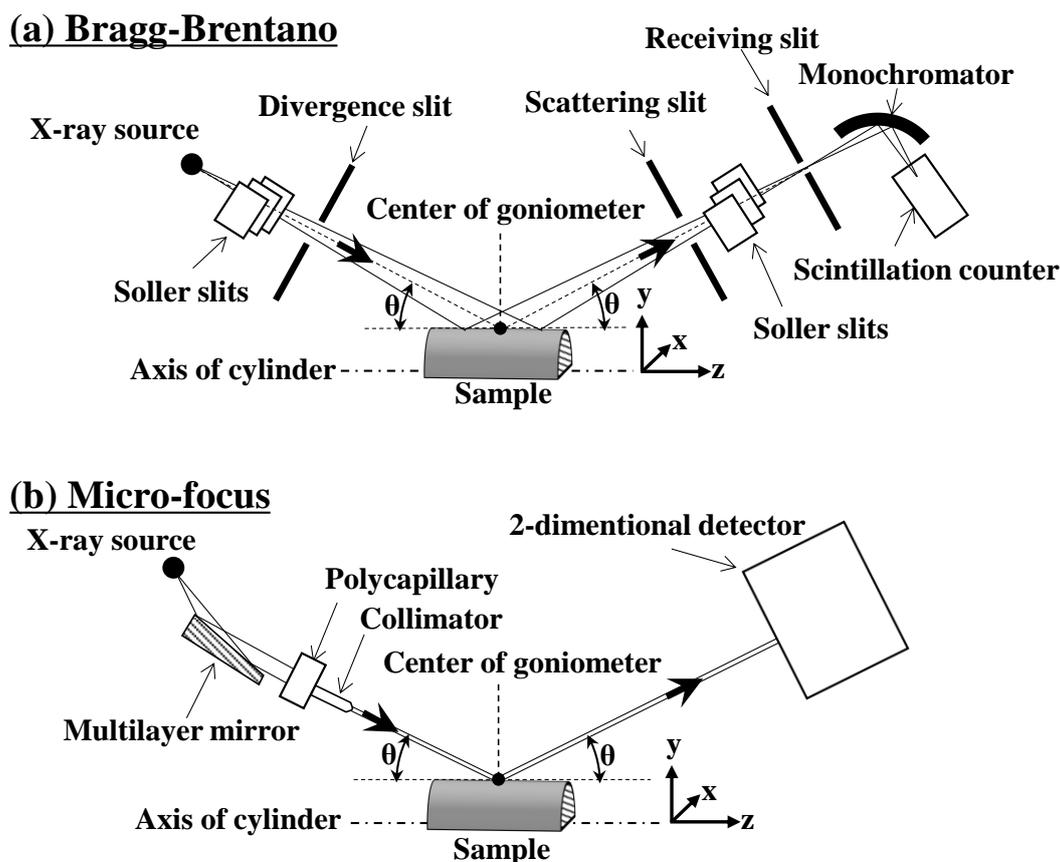


Fig. 4.2. Schematic diagram of the X-ray diffraction system.

紙面奥行き方向をx方向，回折ベクトルをy方向，X線入射角 θ が 0° のときのX線進行方向をz方向とし，湾曲試料の中心を通る軸とz方向が平行になるように配置し，かつ湾曲試料の湾曲面の頂点がゴニオメーターの中心になるように調節した．それぞれの試料から得られたX線ピークプロファイルは α -Feの $hkl=110, 200, 211, 220$ であり， $\text{CoK}\alpha_2$ 線によるプロファイルはRachinger法[8]で除去した．また，測定されたX線ピークプロファイルは装置由来のピークプロファイルと試料由来のピークプロファイルとのコンボリューションであるため，標準試料として LaB_6 （NIST製，SRM660a）を同条件で測定して装置由来のピークプロファイルを求めデコンボリューションして試料由来のピークプロファイルを抽出した．

ラボでのX線ピークプロファイル測定にはCuK α 線が用いられる場合が多いが、鉄の試料からは大量の蛍光X線が発生しバックグラウンドが上昇したり試料へのX線侵入深さが浅くなったりする問題あるためX線照射体積の小さな微小部法では十分な回折強度を得るために多くの時間を要してしまう。そこで蛍光X線の発生が少なくX線侵入が深いCoK α 線をX線源とした。

4.3 実験結果と考察

4.3.1 光学系によるピークプロファイルの違い

Fig. 4.3に集中法および微小部法で測定した標準試料 (LaB₆) の111回折ピークプロファイルを示す。集中法でのピークは半値幅が狭く形状はVoigt関数に近いが微小部法でのピークは半値幅が広くGauss関数に近い。よってラボでの微小部法では放射光のように装置由来のピークプロファイルを無視する事ができない。

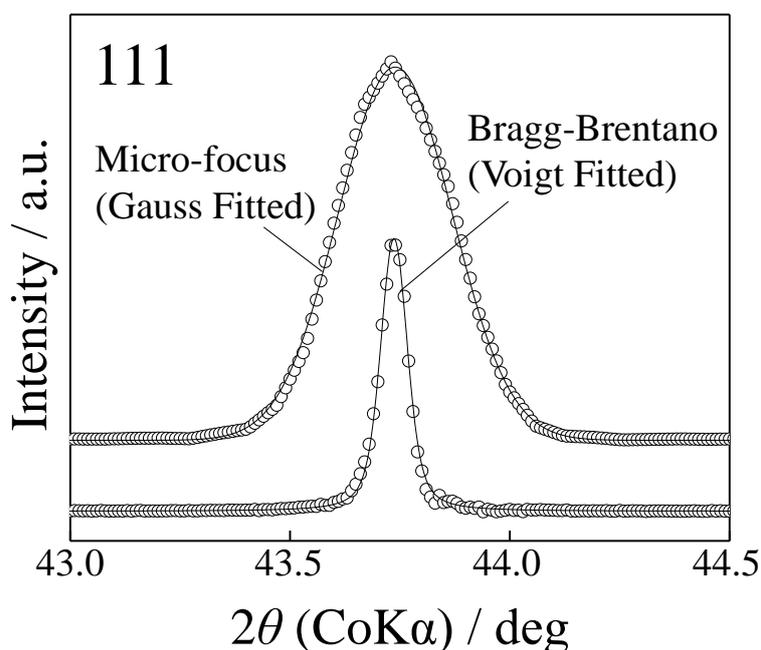


Fig. 4.3. X-ray peak profiles of the LaB₆ 111 reflection measured by Bragg-Brentano method and Micro-focus method. (○Measured data, —Fitted lines)

Fig. 4.4に示すように、集中法で測定したLaB₆のピークプロファイルをVoigt関数でフィッティングするとGauss成分とLorentz成分に分離できるが、微小部法で測定したLaB₆のピークプロファイルにはLorentz成分がほとんど無いためVoigt関数ではなくGauss関数でフィッティングを行った。

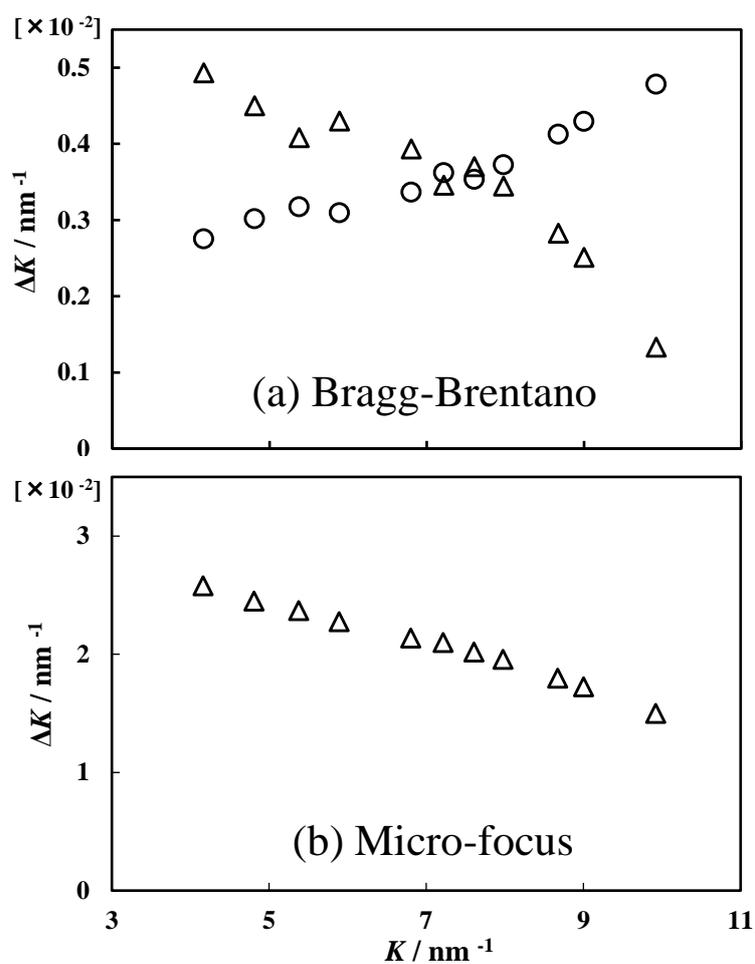


Fig. 4.4. Integral breath of diffraction peaks of LaB₆ as a function of $K=2\sin\theta/\lambda$.
 Δ : Integral breath in Gaussian function, \circ : Integral breath in Lorentzian function.

Fig. 4.5は1時間ミリングした平板試料(1h-F)と装置由来(LaB₆)の積分幅 ΔK [nm⁻¹]およびピーク位置 K [nm⁻¹]である。ここで $K=2\sin\theta/\lambda$, $\Delta K = (\Delta 2\theta) \cos\theta / \lambda$ であり, θ [degree]は回折角の半分, $\Delta 2\theta$ [radian]は積分幅, λ [nm]はX線波長である。Fig. 4.5(a)は微小部法で, Fig. 4.5(b)は集中法で測定した場合であり, いずれもVoigt関数でフィッティングしてGauss成分とLorentz成分に分離する事ができる。

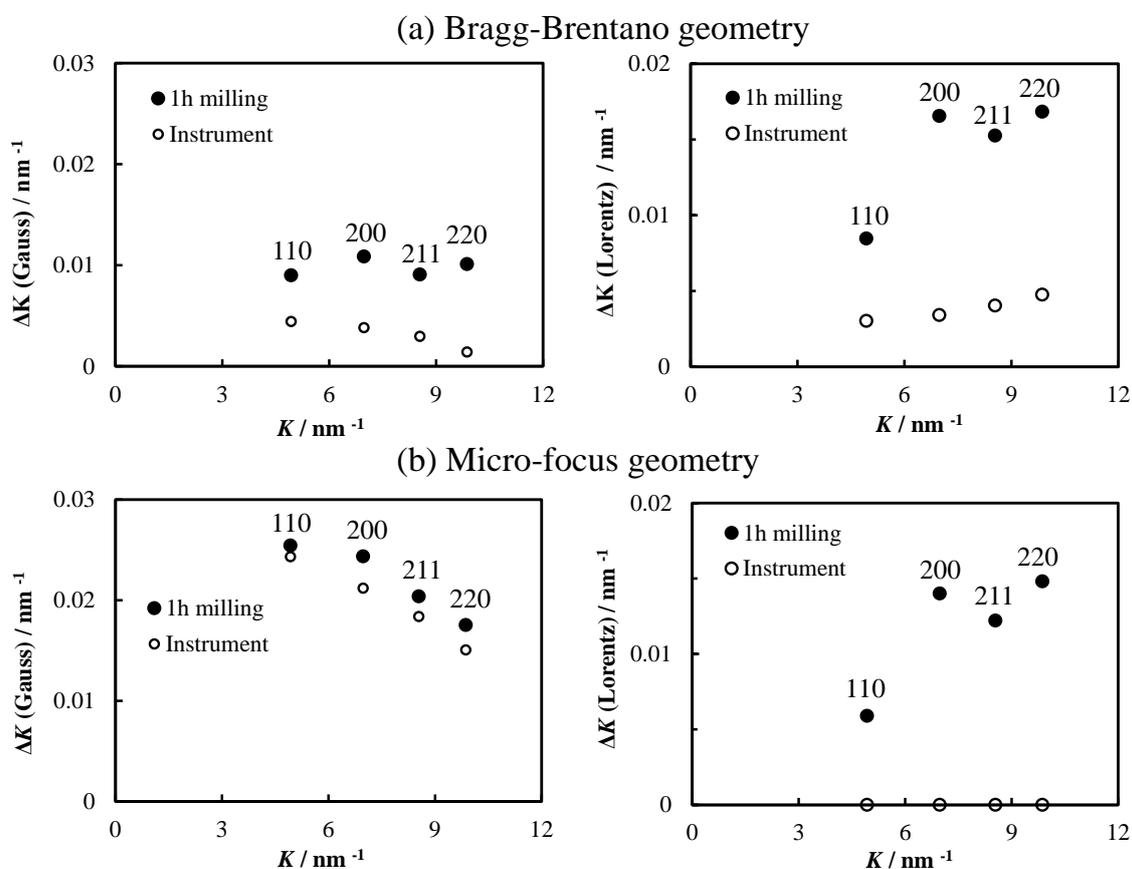


Fig. 4.5. Gaussian and Lorentzian components of diffraction peaks measured by (a) Bragg-Brentano and (b) Micro-focus geometry.

したがって、平板試料のピークプロファイルから装置由来(LaB₆)のピークプロファイルを差し引く方法は、集中法の場合は式(4.1)となるが

$$W_{fG}^2 = W_{hG}^2 - W_{gG}^2 \quad (4.1a)$$

$$W_{fL} = W_{hL} - W_{gL} \quad (4.1b)$$

微小部法の場合は、装置由来(LaB₆)のピークプロファイルにLorentz成分が無いため式(4.2)となる。

$$W_{fG}^2 = W_{hG}^2 - W_{gG}^2 \quad (4.2a)$$

$$W_{fL} = W_{hL} \quad (4.2b)$$

ここで W は半値幅であり下付きのGはGauss成分、LはLorentz成分である。fは解析に使用する物理プロファイル（試料由来のプロファイル）、hは試料を測定して得られたプロファイル、gはLaB₆をXRD測定して得られた装置由来のプロファイルを示す。なお、半値幅 W でなく積分幅 ΔK で表現する場合もあるが W と ΔK は定数倍異なるだけである。

4.3.2 平板試料での解析

4.3.2.1 平板試料の X 線残留応力測定

平板試料について、X 線残留応力装置を用いて $\sin^2\psi$ 法でミリング前後の残留応力を測定した。Fig. 4.6 に示すとおりミリング前 (0 h) と後 (1h, 6h) のいずれも残留応力は数 MPa~20MPa ほどしか入っていない事から、ミリングおよび今回の樹脂加工では残留応力は生じない事がわかった。

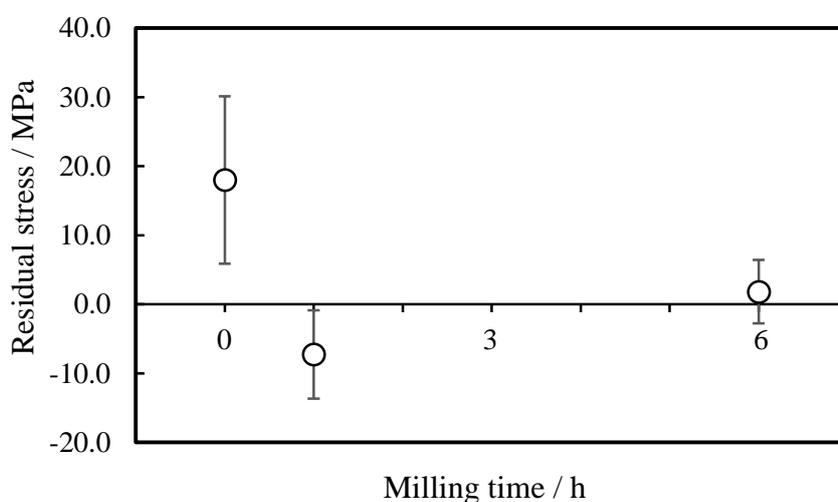


Fig. 4.6. Change in residual stress of before and after milled specimens.

4.3.2.2 平板試料の X 線回折

集中法と微小部法でミリング時間の異なる平板試料を測定したときの結果をFig. 4.7に示す。転位密度と結晶子サイズについては両手法ともほぼ同じ値となるが微小部法での値の方が少し高くなる傾向がある。転位配置パラメーター M^* については両手法で近い値となった。らせん転位の割合については、0Hと1Hでは近い値となり6Hで若干の差が出た。

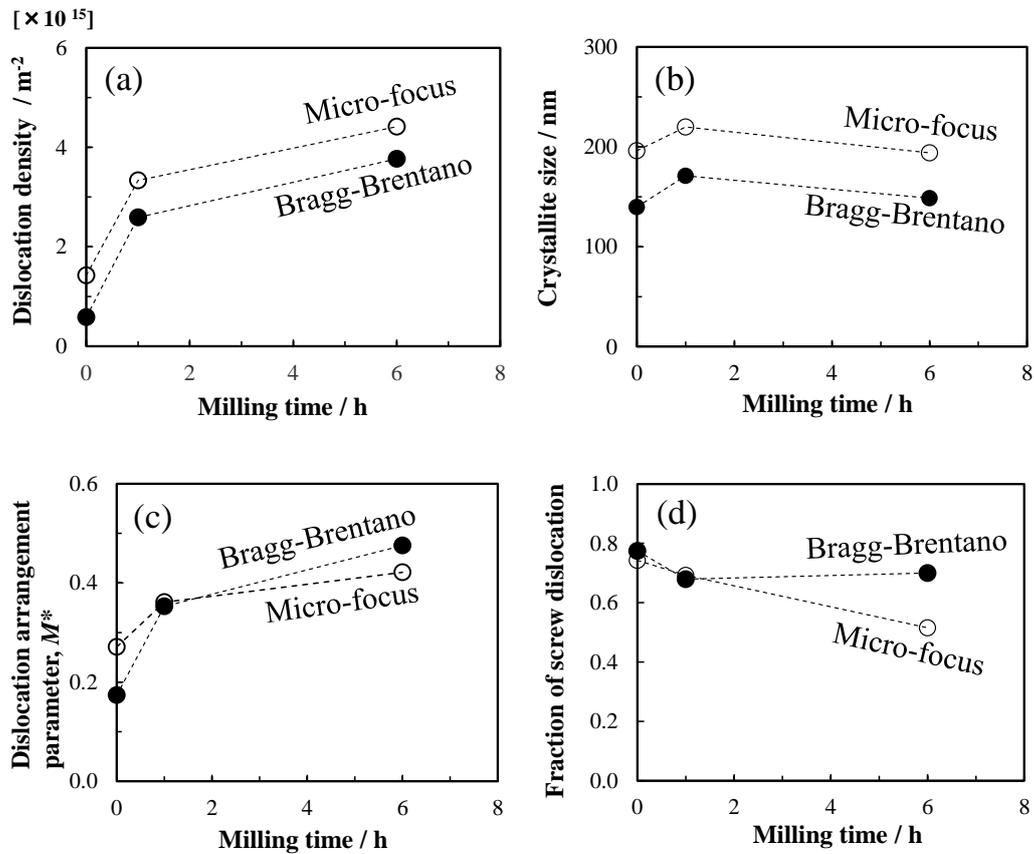


Fig. 4.7. Changes in (a) dislocation density, (b) crystallite size, (c) dislocation arrangement parameter M^* and (d) fraction of screw dislocation as a function of milling time.
 ●: Bragg-Brentano geometry, ○: Micro-focus geometry.

まず、らせん転位の割合の変化について考察する。転位論では同一すべり面上で正と負の転位が出会うと対消滅する事が知られており、高温でなければ別のすべり面へ移動できない刃状転位に比べ、交差すべりによって別のすべり面へ容易に移動できるらせん転位の方が転位どうしの出会う確率が高いため対消滅ししやすい。つまり高温でない環境で転位密度が増加する場合、らせん転位の割合は減少する傾向にあると考えられる。Fig. 4.7.(d)では、微小部法の方は転位密度の増加にともない、らせん転位が徐々に減少するという転位論に沿った結果となっている。Khatirkarら[9]は鉄粉を遊星ボールミルで強加工し集中法でXRD測定してmodified Williamson-Hall法によりミリング時間とらせん転位の割合について調べている。それによるとミリング4時間後では、らせん転位が主成分であり、8、12、

16時間後では、らせん転位と刃状転位が半々になり20時間後にはふたたび、らせん転位が主成分となっている。これに関する考察は記載されていないが強加工ミリング（遊星ボールミル）が使用されている事から鉄粉試料は高温状態になり刃状転位が対消滅しやすい環境だったため、らせん転位の割合が相対的に増加した可能性がある。本研究では回転ボールミルを使用し常温に近い環境で弱ミリングしているためKhatirkarらの結果と同じにはならない。

次に、転位配置パラメーターの変化について考察する。対消滅できなかった個々の転位は自身の周囲にある弾性場が打ち消し合える配置になる事で安定になろうとする。安定配置になった転位のペアを転位双極子といい、高転位密度の壁と比較的低転位密度の領域とに分かれて安定になる組織を転位セルという。個々の転位が相互作用なくランダムに配置している場合、転位線周りの弾性場の半径 R_e^* は平均転位間距離 $1/\sqrt{\rho}$ よりもはるかに大きい。この状態を式で表すと $R_e^* \gg 1/\sqrt{\rho}$ であり式を変形すると $R_e^*\sqrt{\rho} (= M^*) \gg 1$ となる。また、転位の相互作用が強い場合（転位双極子や転位セルなどを形成している場合）は逆符号の転位どうしが近接して弾性場を打ち消し合っているため R_e^* は $1/\sqrt{\rho}$ よりも小さくなっている。この状態は $R_e^* \ll 1/\sqrt{\rho}$ なので $R_e^*\sqrt{\rho} (= M^*) \ll 1$ となる[10,11]。本実験結果では、ミリング前後で $M^* \ll 1$ なため、ミリング前から転位双極子などが存在しておりミリングに伴ってランダム配置の転位が増加したと考えられる。

次に、微小部法で求めた転位密度と結晶子サイズが集中法で求めた場合より少し高くなり、らせん転位の割合が6時間のボールミルの場合に差が出た事について考察する。この差が出た理由は明確ではないが微小部法の方が集中法よりも適切に解析が行われたためである可能性がある。一つ目の根拠は LaB_6 をXRD測定した際のピークプロファイルである。 LaB_6 など格子ひずみの無い結晶をXRD測定した場合の理想的なピークプロファイルはLaue関数型でありLaue関数はGauss関数と近似である。 LaB_6 のピークプロファイルは集中法ではVoigt関数形状なのに対し微小部法ではGauss関数形状をしている事から、微小部法では

理想的なピークプロファイルが得られやすい可能性がある。二つ目の根拠としては、ミリング時間の増加にともない、らせん転位の割合が減少するという転位論に沿った傾向が微小部法から得られた事である。ただし、これらの事が他の材料を解析した際にも同様にあてはまるかは不明であり、さらなる詳細な検討が必要であると考える。

4.3.3 湾曲試料での解析

4.3.3.1 湾曲試料のXRD測定

Fig. 4.8は鉄粉を1時間ミリングして成型した平板試料と湾曲試料を(a)集中法と(b)微小部法で測定して $K\alpha_2$ 線を除去した α -Feの110ピークプロファイルである。集中法で測定した場合、平板試料(Flat)では左右対称な形状であるのに対し、湾曲試料R5~R15ではピークトップより左側が右側に比べて大きく裾を引き半値幅が倍近く広がっている。ピークプロファイルが非対称だとVoigt, Lorentz, Gaussといった左右対称の関数でフィッティングして半値幅を求められないが、微小部法で測定した場合は湾曲率が変わってもピークプロファイルは左右対称なので左右対称の関数によるフィッティングが可能であり半値幅の変化もほとんどない。

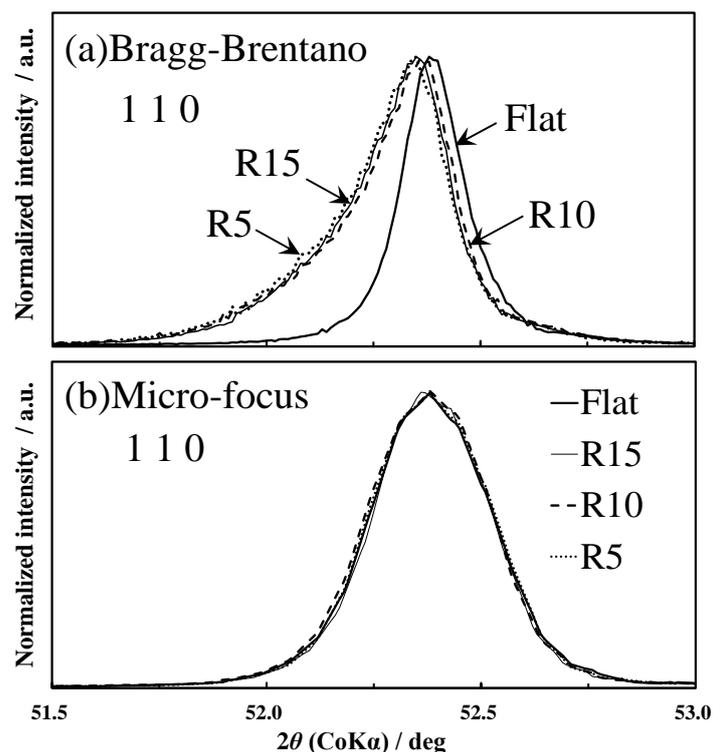


Fig. 4.8. X-ray peak profiles of 110 reflection of 1h milled samples with various curvature measured by (a) Bragg-Brentano method and (b) Micro-focus method.

4.3.3.2 湾曲試料のピークプロファイル・シミュレーション

湾曲試料をXRD測定したときのピークプロファイルの左右対称性が集中法と微小部法とで異なった理由について考察する。以降、 x , y , z 方向の定義はFig. 4.2に従う。Fig. 4.9は、鉄粉を1時間ミリングして成型した平板試料の測定面をゴニオメーターの中心よりも $-y$ 方向に0.5mmずつずらして集中法でXRD測定したときの α -Feの110ピークプロファイルである。測定面の高さを $-y$ 方向に移動させるに従いピークは半値幅を保ちながら角度側にシフトし回折強度は単調に減少する。

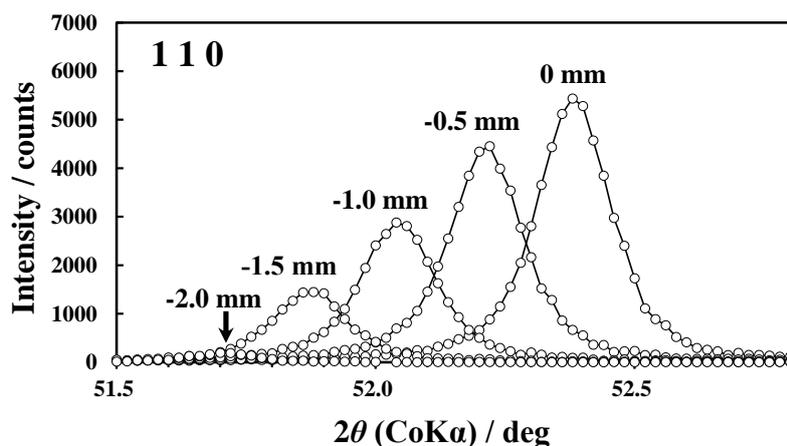


Fig. 4.9. X-ray peak profiles of 110 reflection of 1h milled sample with various height measured by Bragg-Brentano method.

一方、湾曲試料は、その頂点がゴニオメーターの中心にくるように設置しているためFig. 4.2のx方向に向かうにつれて測定面の高さズレが徐々に大きくなっていく。そのため湾曲試料を集中法でXRD測定したときのピークプロファイルは測定面の高さズレ量の異なるFig. 4.9のような複数のピークプロファイルが足し合わさって構成されていると予想される。そこで、高さズレ量の異なる個々のピークプロファイルを積算することで湾曲試料における非対称なピークプロファイルが再現できるかシミュレーションした。シミュレーションの基本となるピークファイルには式(4.3)に示す擬Voigt関数を使用した。

$$f_i = I_i \left[\mu \frac{2}{\pi} \frac{w_L}{4\{2\theta - (2\theta_B + \Delta 2\theta_i)\}^2 + w_L^2} + (1 - \mu) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} w_G} e^{-\frac{4 \ln 2}{w_G^2} \{2\theta - (2\theta_B + \Delta 2\theta_i)\}^2} \right] \quad (4.3)$$

ここで w_L と w_G は、それぞれ擬Voigt関数でのLorentz成分とGauss成分、 μ はLorentz成分とGauss成分の割合であり、それぞれの値を0.153, 0.188, 0.673とした。 $2\theta_B$ は高さズレをおこなっていないときのブラッグ角であり52.39とした。これらの定数は1時間ミリングした平板試料を集中法で測定した α -Feの110ピークプロファイルを擬Voigt関数でフィッティングし得た値である。 2θ はピークプロファイルを構成するプロット1点のx座標であり範囲を

51.5から53.0 としプロット間のステップを0.01とした。

I_i はX線ピークプロファイルの積分強度（擬Voigt関数の面積）で、 $\Delta 2\theta_i$ は高さズレによるピーク位置のシフト量である。これら2つの変数の算出法を以降に述べる。

まず $\Delta 2\theta_i$ の算出法について説明する。Fig. 4.10は半径 r の円柱状湾曲試料のx-y断面の上半分の模式図である。x方向のX線をカットするスリットで幅 L に制限されたX線束が試料湾曲表面の斜線でハッチングされた部分のみに照射されていると仮定する。円の中心軸をx-y直交座標の原点 $O(0, 0)$ とすると、円の半径は r なのでゴニオメーターの中心点 P の座標は $(0, r)$ となり P を通るx方向の破線が高さズレの無い場合の測定面に対応する。 P 点から x_i だけ離れた点 $Q(x_i, r)$ と湾曲表面 $R(x_i, y_i)$ の間には ΔY_i の高さズレが生じる。直角三角形ORSに注目すると三平方の定理より $y_i = (r^2 - x_i^2)^{1/2}$ となり $\Delta Y_i = r - (r^2 - x_i^2)^{1/2}$ が求まる。

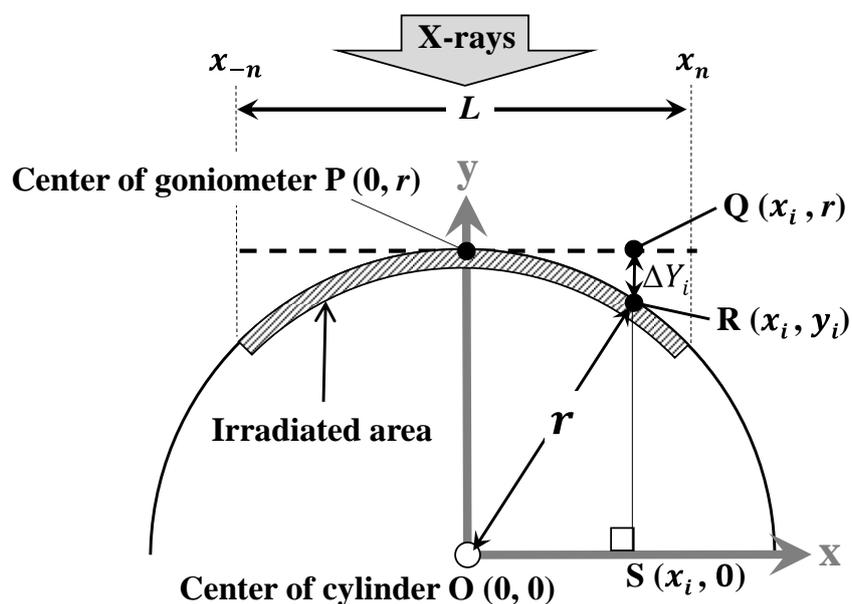


Fig. 4.10. Schematic illustration of the cross section of a cylindrical sample.

ΔY_i のズレが生じたときのピークシフト量 $\Delta 2\theta_i$ [degree]は偏心誤差を求める計算式(4.4)[12]から求められる。ここで θ は高さズレが起きていないときのブラッグ角の半分の値であり R^* はゴニオ半径である。

$$\begin{aligned}\Delta 2\theta_i &= -\left(\frac{180}{\pi}\right) \frac{2\cos\theta}{R^*} \Delta Y_i \\ &= -\frac{360\cos\theta}{\pi R^*} \left(r - \sqrt{r^2 - x_i^2}\right)\end{aligned}\quad (4.4)$$

次に I_i の算出法について説明する。Fig. 4.9に示すとおり高さズレの増加にともない積分強度 I_i はほぼ単調に減衰する事から積分強度 I_i を以下の一次関数で表した。

$$I_i \simeq I_0 + a \Delta Y_i \quad (4.5)$$

ここで I_0 は高さズレが生じていないときの実測ピークの積分強度で値は2757とし、 a は減衰係数で湾曲試料R5およびR15の実測ピークプロファイルとシミュレーションプロファイルをフィティングして求め1600とした。以上のパラメーターを式(4.3)に代入するとピークプロファイル1本分を作成する事ができる。

X線照射領域 $L=15\text{mm}$ の範囲で x_i を 0.1mm ずつずらす事でピークシフト量の異なるFig. 4.9のようなピークプロファイルを複数作成し、そのなかで回折強度 I_i が正となるピークのみを積算したのがFig. 4.11に示すプロファイルである。これによりFig. 4.8(a)に示す非対称なピークが測定面の高さズレによるものである事が明らかになった。また、湾曲試料を集中法で測定する際にどの程度の湾曲率であればピークプロファイルの変化が少ないかを湾曲試料を作製せずとも予測することが可能となった。

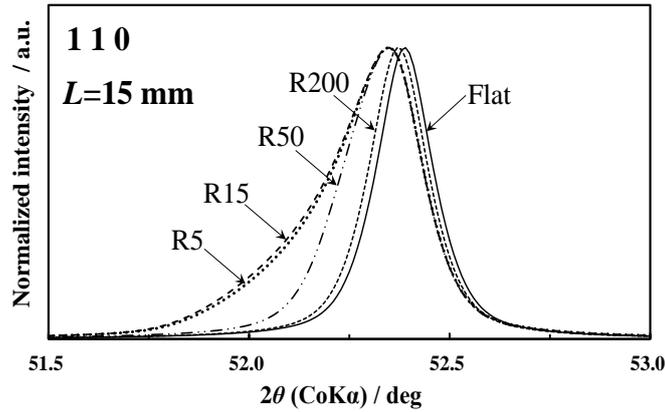


Fig. 4.11. Simulated peak profiles of 110 reflection with various height.

次に試料の湾曲率だけでなくX線照射幅 L も変化させてシミュレーションしピークプロファイルの対称性の変化について考察した。X線照射領域 $L=1, 5, 15$ でシミュレーションした α -Feの110回折ピークプロファイルの対称性 S と試料半径 R との関係をFig. 4.12に示す。

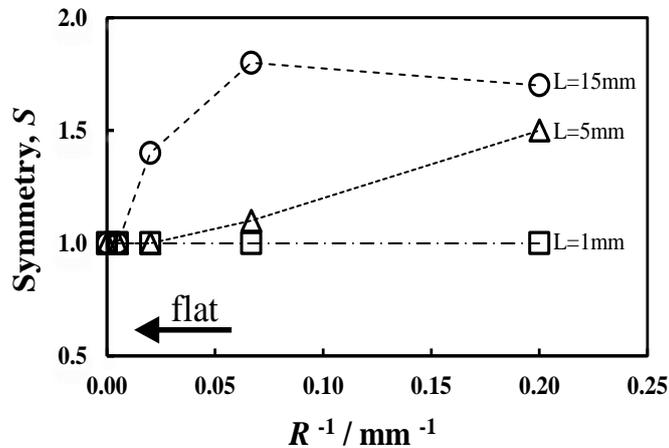


Fig. 4.12. Relationship between asymmetry of 110 peak profile and radius of sample.

縦軸は対称性 $S = \text{FWHM}_L / \text{FWHM}_R$ である。ここでピークプロファイルのピークトップを境にして左半分の半値幅が FWHM_L で右半分が FWHM_R である。ピークプロファイルが左右対称の場合、 S の値は1となる。湾曲率の大きな試料を集中法で測定すると $L=5, 15\text{mm}$ ともにピークプロファイルが非対称となるが、 $L=1\text{mm}$ のときは湾曲率によらず左右対称なピーク

クプロファイルが得られる事がわかる．これによりX線の幅 $L=1\text{mm}$ であればR5(半径5mmの円柱)までは湾曲率が変わっても対象なピークプロファイルが得られることが予想される．

4.3.3.3 湾曲試料のラインプロファイル解析

微小部法で $0.2\text{mm}\phi$ のコリメーターを使用して半円柱状の湾曲試料を θ - 2θ 測定した．X線の発散によりX線照射幅はX線進行方向と垂直な方向(Fig. 4.2のx方向)に約 1mm まで広がっている．Fig. 4.13に半径 R を変えたときの (a) 転位密度, (b) 結晶子サイズ, (c) 転位配置パラメーター, (d) らせん転位の割合を示す．

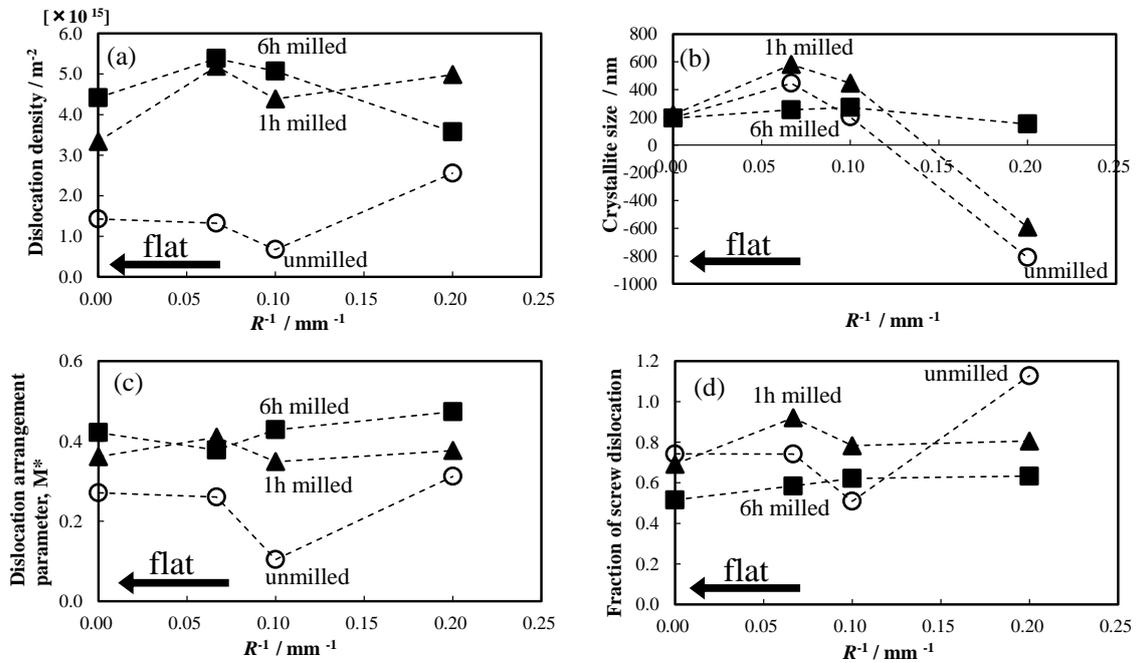


Fig. 4.13. Changes in (a) dislocation density, (b) crystallite size, (c) dislocation arrangement parameter M^* and (d) fraction of screw dislocation as a function of R^{-1} . \circ : unmilled, \blacktriangle : 1H milled, \blacksquare : 6H milled.

ミリング時間の増加にともない転位密度が上昇する傾向はR10, R15でも捉える事ができたが, $R^{-1} = 0.2$ (R5)では捉えられなかった．

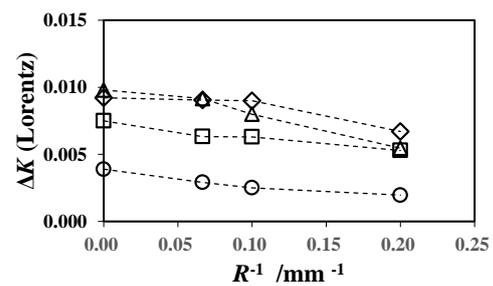
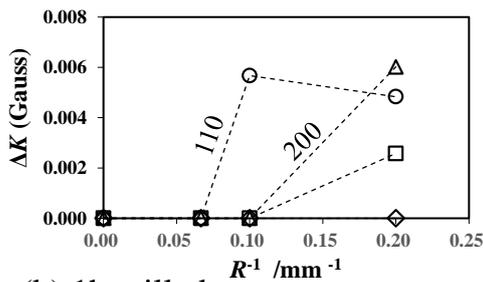
ミリング時間の増加に伴う結晶子サイズの傾向はミリングした試料(1hと6h)のみに注目すれば, $R^{-1} = 0.2$ (R5)以外は大きく外れてはいない．

転位配置パラメーター M^* については $R^{-1} \approx 0.07 (R15)$ 以外は同じような傾向を示す。

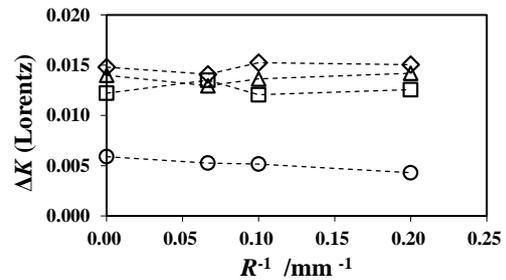
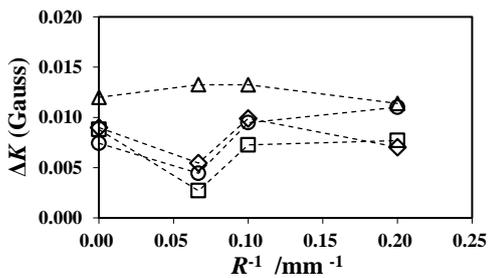
ミリング時間の増加に伴うらせん転位の割合の傾向はミリングした試料(1hと6h)だけに注目すれば大きな変化はない。

以上より幅1mmのX線を用いて湾曲試料の転位密度を評価する場合の適用限界はR10までと考えられる。ミリング前の試料(unmilled)で値のバラつきが大きい原因は、微小部法の角度分解能が低いためミリング前の試料ではピーク幅が狭すぎて試料由来のプロファイルの半値幅の評価が厳しくなるためと推定される。次に、試料半径 R の変化に伴って転位密度、結晶子サイズなどの値が変動する要因について調べた。装置由来のピークプロファイルを差し引いた後のGaussおよびLorentz成分と試料半径 R との関係をFig. 4.14に示す。

(a) Unmilled



(b) 1h milled



(c) 6h milled

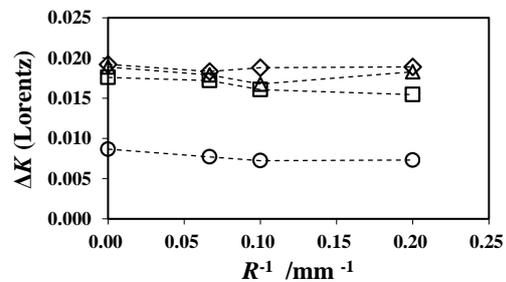
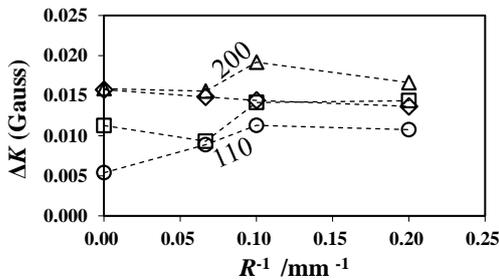


Fig. 4.14. Changes in Gauss and Lorentz components depending on the sample shape at each milling time. ○: 110, △: 200, □: 211, ◇: 220.

Gauss成分に注目すると湾曲率の上昇つまり R^{-1} が増加するにつれ低角度側の指数，特に110や200のGauss成分が増加する傾向がミリング前と6hミリングの試料で見られた．式(4.4)によると高さズレによるピークシフト量は $\cos\theta$ に比例するため低角度側ほど高さズレの影響（湾曲による影響）を受けやすい．したがって微小部法ではピークプロファイルの非対称性は回避できてもGauss成分に影響が出てしまうため湾曲率が大きくなると正確な測定が困難になると推定される．

4.4 結言

局所領域や湾曲した材料の転位密度測定の適用限界を調査するため平板および円柱状に成型した鉄粉末を微小部法でXRD測定してX線ラインプロファイル解析を行い以下の知見を得た．

- (1)ミリング時間の異なる平板試料で集中法と微小部法のXLPAの結果を比較すると転位密度と結晶子サイズはほぼ同じ値となった．これにより微小部法によるXLPAの有用性を示す事ができた．転位密度や結晶子サイズは微小部の方がやや高くなる傾向があるが，それは光学系の違いによるものと考えられる．
- (2)湾曲試料を測定するとピークプロファイルが非対称になる原因が試料測定面の高さズレによる事がシミュレーションから判明した．また，X線照射幅を1mmにすると対称なピークプロファイルが得られる事もシミュレーションから判明した．
- (3)微小部法で照射幅を1mmにしてXLPAを行った場合の湾曲試料への適用限界は半径10mmであることが分かった．また転位密度が高い試料の方がバラつきは小さくなることがわかった．

参考文献

- [1] Taizo Oguri, Kazuo Murata and Katsumi Mizutani: *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **49**(2000), 645 (in Japanese). <https://doi.org/10.2472/jsms.49.645>
- [2] Yo Tomota, Shigeo Sato and Stefanus Harjo: *Tetsu-to-Hagané*, **103** (2017), 73 (in Japanese). <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2016-085>
- [3] G. K. Williamson and W. H. Hall: *Acta Metall.*, **1**(1953), 22. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
- [4] B. E. Warren and B. L. Averbach: *J. Appl. Phys.*, **21** (1950), 595. <https://doi.org/10.1063/1.1699713>
- [5] T. Ungár and A. Borbély: *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 3173. <https://doi.org/10.1063/1.117951>
- [6] T. Ungár and G. Tichy: *Phys. Status Solidi A*, **171**(1999), 425. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(199902\)171:2<425::AID-PSSA425>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199902)171:2<425::AID-PSSA425>3.0.CO;2-W)
- [7] T. Ungár, S. Ott, P. G. Sanders, A. Borbély and J. R. Weertman: *Acta mater.*, **46**(1998), 3693.
- [8] W. A. Rachinger: *J. Sci. Instrum.*, **25**(1948), 254. <https://doi.org/10.1088/0950-7671/25/7/125>
- [9] R. K. Khatirkar and B. S. Murty: *Mater. Chem. Phys.*, **123** (2010), 247. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.04.004>
- [10] M. Wilkens: *Phys. Status Solidi A*, **2** (1970), 359. <https://doi.org/10.1002/pssa.19700020224>
- [11] G. Ribárik, B. Jóni and T. Ungár: *Crystals*, **10**(2020), 623. <https://doi.org/10.3390/cryst10070623>
- [12] A. J. C. Wilson: *Mathematical Theory of X-Ray Powder Diffractometry*, Philips Technical Library, New York, (1963), 21-23.

第5章 グリットブラストによる熱延板への機械的特性の影響

5.1 緒言

表面処理は溶射や、めっきなど基材と異なる層をコーティングする際に不可欠なプロセスである。表面処理のなかでもグリットブラストは、アルミナ、炭化ケイ素、 SiO_2 、 ZrO_2 、 B_4C 、ダイヤモンドなどのグリットを、高速で基材表面に衝突させる技法であり基材表面のスケールや付着物を除去する事に用いられる[1,2]。グリットブラストには表面付着物を除去する以外に基材の疲労寿命やコーティングの接着性を向上させる効果もある。Cattoni ら[3]はブラスト処理されたTi-6Al-7Nb および AISI 316LVM 基材の表面で圧縮残留応力が発生し、疲労亀裂の発生と成長が抑制されると報告している。また、Staia ら[4]は、グリットブラストで表面を粗くするほどWC-Co コーティングの密着性が上がる事を報告している。また、丸山ら[5]はグリットブラストされた炭素鋼基材のビッカース硬度測定を行い、ブラスト時間が長いほど基材の表面硬度は増し亜鉛溶射被膜の密着度も上がると報告している。Gharaら[6, 7]は、グリットブラストされたさまざまな材料(low carbon steel, C45 steel, SS316, Ti-6Al-4V, Inconel 718, Hastelloy X)に対しビッカース硬度、残留応力、転位密度の深さ方向分布を測定している。

鋭利なグリットを使用するグリットブラストに対し、丸い球を使用するショットピーニングについても加工後に転位密度が増加する事が知られており、Fuら[8]は、ショットピーニングを施したSUS304の転位密度が2桁増加したことを報告している。また、Wuら[9]は、ショットピーニングを施したInconel 625について、ビッカース硬度、残留応力、転位密度の深さ方向分布を測定し、表面に生じた高い圧縮残留応力と高い転位密度が疲労強度と降伏強度の向上につながると報告している。

Ghara, Fu, Wuのいずれも転位密度の算出にはWilliamson-Hall法[10,11,12]を使用しているが金属がもつ弾性異方性のためWilliamson-Hall法では転位密度を正確に測定する事はできない。そこでLiuら[13]はショットピーニングしたMg-8Gd-3Y合金について転位密度の

深さ方向分布を測定する際に、ヤング率で弾性異方性を補正するWilliamson-Hall 法[14, 15]を使用した。その式は以下のとおりである。

$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D} + \left[4 \sin \theta_{hkl} \left(\frac{2}{Y_{hkl}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] u^{\frac{1}{2}}. \quad (5.1)$$

$$u = (\varepsilon_{hkl}^2 Y_{hkl}) / 2 \quad (5.2)$$

ここで β_{hkl} , D , λ は、それぞれ hkl 回折ピークの物理プロファイルの半値幅、結晶子サイズ、X線波長であり、 u , ε_{hkl}^2 , Y_{hkl} は、それぞれエネルギー密度、格子ひずみ、ヤング率である。 $4 \sin \theta_{hkl} (2/Y_{hkl})^{\frac{1}{2}}$ に対して $\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$ をプロットした直線の傾きから u を求め、 y 切片から D を求める。転位密度の算出には通常のWilliamson-Hall法と同様、(5.3)式を用いている。

$$\rho = \frac{2\sqrt{3}\langle\varepsilon^2\rangle^{\frac{1}{2}}}{bD} \quad (5.3)$$

ここで b はバーガース・ベクトルの大きさで、 $\langle\varepsilon^2\rangle$ は平均自乗ひずみである。

一方、Borbély[16]は、半値幅のみを用いて解析するWilliamson-Hallやmodified Williamson-Hall法は、誤った結果を導く恐れがあるため使用を避けるべきと述べておりピークプロファイル全体をフーリエ変換して転位密度を算出する手法を推奨している。なぜならば、転位どうしの相互作用が強い場合(例えば転位双極子の形成がある場合)と弱い場合とでは転位密度に差がなくても半値幅には差が生じるため、半値幅のみを用いて解析すると転位密度が減っていないのに減った事になる恐れがあるためである。つまり転位密度の変化を正しく評価するにはピークの半値幅でなくピークプロファイルを解析しなければならない。したがって、ヤング率で弾性異方性を補正するWilliamson-Hall 法も半値幅のみで解析する手法のため適切な手法とはいえず、ピークプロファイル全体をフーリエ変換して転位密度を算出するmodified Williamson-Hall/modified Warren-Averbach法(以下、mWH/mWA法)が最適な手法と考えられる。

グリットブラスト加工された金属については転位密度の深さ方向分布の研究が非常に少

ない事、そしてショットピーニング、グリットブラストともに転位密度の深さ方向分布がmWH/mWA法で求められた事例が少ない事から、本研究では製造過程で酸化被膜除去のためにグリットブラスト加工が行われることの多い熱間圧延軟鋼板(Steel Plate Hot Commercial: SPHC)を題材とし、グリットブラスト加工前後のSPHCについてmWH/mWA法による転位密度、ビッカース硬度の深さ分布解析を行い、転位密度と硬度の関係について調べる事を目的とした。また、ショットピーニングされた材料では残留応力が表面から一定の深さで最大値をもつことが知られているがグリットブラストされた材料では研究例は少ない。さらにはショットピーニングやグリットブラストといった投射加工を施した材料に対して弾性ひずみに由来する残留応力と塑性ひずみに由来する転位密度との関係の研究例も少ない[6,7]。そこで本研究では転位密度と残留応力の深さ方向分布について調べる事も目的とした。

5.2 実験方法

5.2.1 試料作製

5.2.1.1 材料の選定

転位密度と残留応力を精度良く測定するためには以下の条件が必要となる。

①異相が少ない事

析出相などの異相があると母相の回折ピークに、異相のピークが重複し、母相本来の回折ピークの位置や形状を変えてしまうことがあるため。

②選択配向が小さい事

選択配向(特定の結晶方位に結晶粒が揃っている現象)があるとピーク強度比が極端になり検出できない回折ピークが現れてくるため。また転位密度計算ではランダム配向である事が前提である。

③転位密度があらかじめ低い事

マルテンサイトや冷延材など転位密度がもともと高い材料を出発とするとブラスト処

理後の新たな転位が検知されにくいため.

そこで基材には析出相や選択配向が少なく転位密度が低いと考えられる熱間圧延鋼板 (Steel Plate Hot Commercial: SPHC) を選択した. SPHC の成分を Table 5.1 に示す.

Table 5.1 Chemical compositions of SPHC [mass%].

Elements	Fe	C	Mn	P	S
SPHC	balance	<0.12	<0.06	<0.05	<0.05

SPHC の表面は黒皮と呼ばれるスケール (酸化被膜) に覆われている. 黒皮が酸洗除去済みの SPHC-P も市販されているが, 酸洗により黒皮直下の転位がどの程度除去されているのかが不明であったり, 輸送や保管中に特定部位が擦れたり腐食したりして表面が不均一になる可能性を考慮して SPHC-P は対象外とした.

5.2.1.2 グリットブラストと電解研磨

ブラストの搬送空気圧は 0.5MPa, ノズル角度は 90 度, ノズル形状は直径 25 mm の円形であり, 投射密度が 26.73 [kg/m²] になるように送り速度と投射量を調整して寸法 300×400×3.2 mm の SPHC を一定速度で一直線上に移動させながらブラスト加工を行った.

投射材には IKK ショット(株) 製のスチールグリット TG-30 を使用した. スチールグリットの成分 (カタログより抜粋) を Table 5.2 に示す.

Table 5.2 Chemical compositions of steal grits [mass%].

Elements	Fe	C	Si	Mn	P	S
TG-30	balance	0.80~1.20	≤ 0.40	0.35~1.0	≤ 0.05	≤ 0.05

ブラスト後は表面が腐食しやすくなっているため物性評価用の試験片を切り出す際には湿式切断法でなくレーザー切断法を用いた. レーザーで 30×40mm の試験片を 7 枚切り出した後の写真を Fig. 5.1 に示す.



Fig. 5.1. Photograph of SPHC specimen cut by laser after being grit-blasted.

レーザーで切り出した試験片は最表面の残留応力測定、転位密度測定、マイクロビッカース硬度測定を行った後、電解液（酢酸：グリセリン：過塩素酸=7:2:1）の入ったビーカーに浸漬させて25Vの定電位で電解研磨を施した。電解中の電流は0.4~0.5A、電解液の温度は18~32°Cであり、約10 μ m（約14分）ずつ300 μ mまで電解研磨と測定(残留応力、転位密度、マイクロビッカース)を繰り返した。電解研磨装置の写真を Fig. 5.2 に示す。

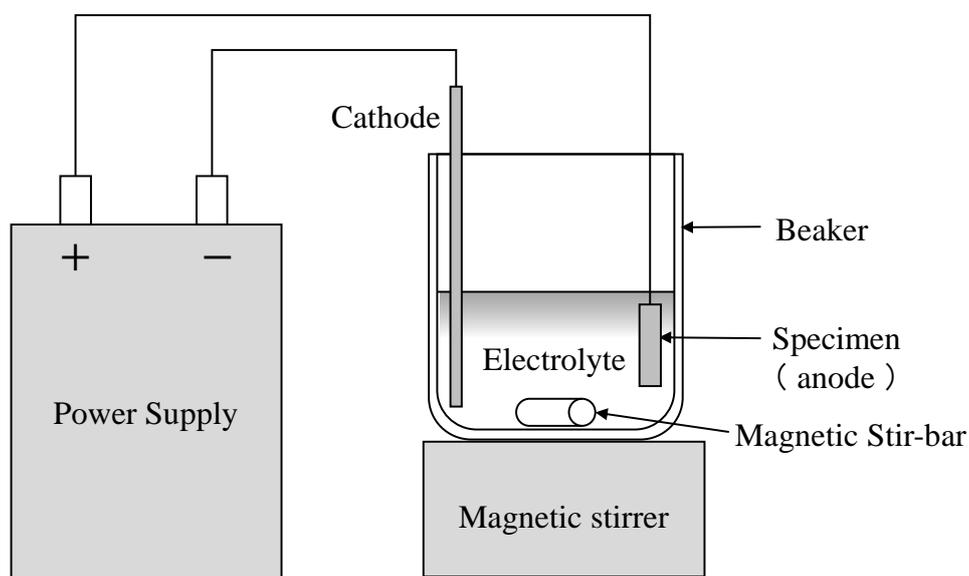


Fig. 5.2. Schematic diagram of Electrolytic Polisher.

5.2.2 物性評価

ブラスト処理面上で「X線残留応力測定、転位密度測定、マイクロビッカース硬度測定、電解研磨」の一連を深さ 300 μm まで繰り返し、それぞれの深さ方向分布を測定した。

5.2.2.1 残留応力測定

残留応力測定のための XRD 測定には Bruker AXS 製の X 線回折装置 D8 Discover with GADDS を使用し X 線源には Cr-K α 線を用いた。2次元検出器で測定されたデバイリングをソフトウェアで1次元に変換した後、Lorentz 偏光補正と吸収補正を行い半値幅中点法でピーク位置を求め $\sin^2\psi$ 法で応力を求めた。測定条件の詳細を Table 5.3 に示す。

Table 5.3 Condition of X-ray residual stress measurement.

Scanning method	$\sin^2\psi$
Characteristic X-rays	Cr-K α
hkl	211
Diffraction angle 2θ [deg]	156.4
Tube Voltage[kV]	35
Tube Current[mA]	40
Collimator[mm ϕ]	0.8
Rang of $\sin^2\psi$ value	0.0~0.6
Stress constant[MPa/deg]	-318
Detector	VÅNTEC-500 (2D-PSPC)

5.2.2.2 転位密度測定

転位密度測定のための X 線回折測定には Bruker AXS 製の X 線回折装置 D8 ADVANCE を使用した。光学系は集中法で X 線源には Cu-K α 線を用いて回折角 $2\theta = 35^\circ \sim 144^\circ$ の範囲で広角 XRD を行った。測定条件の詳細を Table 5.4 に示す。

Table 5.4 Condition for XRD

Optical system	Bragg-Brentano geometry
Scanning method	θ - 2θ scan
Characteristic X-ray	Cu-K α
Filter	Ni
Tube Voltage[kV]	40
Tube Current[mA]	40
Soller slit[deg]	2.5
Divergence slit[deg]	0.5
Detector	LynEye (1D detector)
Sample Stage	Rotation stage

得られたピークプロファイルは α -Fe の $hkl = 110, 200, 211, 220, 310, 222$ である。これらのピークプロファイルには転位密度の算出に不要な $K\alpha_2$ 線や装置由来のピークプロファイルが含まれている。そこで MATLAB の曲線近似ツールを用いて Lorentz 関数でピークフィッティングして $K\alpha_1$ 線のピークプロファイルのみを分離抽出し、さらに標準試料(NIST 製 LaB $_6$, SRM 660b)から得られる装置由来のピークプロファイルでデコンボリューションする事で転位密度算出に必要なピークプロファイルのみを抽出した。

Ghara ら[6,7] は、グリットブラストされたさまざまな材料(low carbon steel, C45 steel, SS316, Ti-6Al-4V, Inconel 718, Hastelloy X)に対し Williamson-Hall 法を用いて転位密度の深さ方向分布を作成しているが Williamson-Hall 法にはひずみの異方性が考慮されていないためひずみの異方性の大きい鉄鋼材料の転位密度を Williamson-Hall 法で正確に算出することはできない。そこで本研究での転位密度算出にはひずみの異方性を考慮している modified Williamson-Hall / modified Warren-Averbach 法[17-19]を使用した。

5.2.2.3 硬度測定

ブラスト前後および電解研磨後のマイクロビッカース硬度測定には SHIMADZU 製の微小硬度計 HMV-G20S を使用し，試験力 2N，保持時間 10 秒の条件で測定し，試験回数は 20 回以上行った。

5.3 実験結果と考察

5.3.1 残留応力測定

残留応力測定は，Fig. 5.3 に示すようにブラスト進行方向に 5mm 間隔を空けて 2 か所を選び，それぞれにおいてブラスト進行方向 (X) と垂直方向 (Y) の両方を測定した。

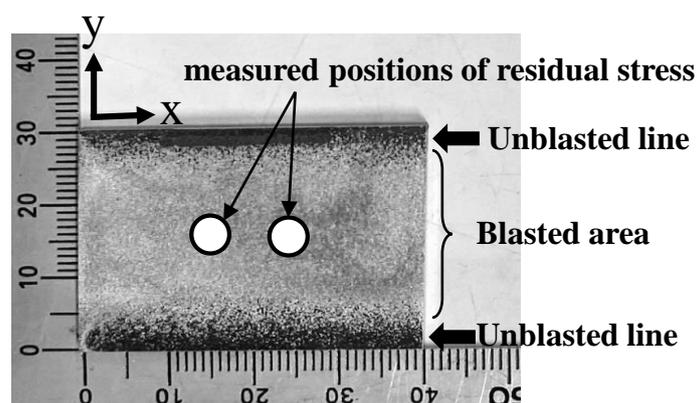


Fig. 5.3. Photograph of Grit Blasted specimen.

X 線残留応力の深さ方向分布を Fig. 5.4 に示す。ブラスト加工前の試料については黒皮除去した鏡面エッチング後の表面を最表面とした。本試料の残留応力は深さによらず，ほぼ 0 MPa であった。それに対して，ブラスト加工後の表面では -200 MPa の圧縮残留応力が発生し，試料内部に進むほど圧縮残留応力値が大きくなり約 60 μm 付近で -400 MPa の最大圧縮残留応力値となった。さらにバルク内部では圧縮残留応力値は単調に減少し約 150 μm 付近で表面と同等な圧縮残留応力値となり最終的には引張残留応力となった。本結果の傾向は，他の研究の多くにみられるショットピーニング材や Ghara ら [6,7] のグリットブラスト材の結果と同様であった。

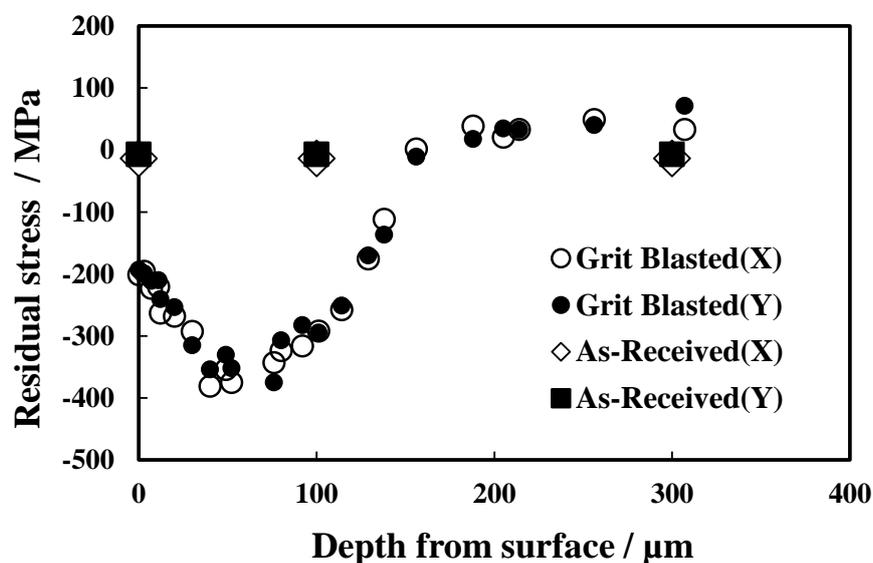


Fig. 5.4. Depth profiles of residual stress for as-received and grit-blasted SPHC specimens.

5.3.2 転位密度とマイクロビッカース硬度

ブラスト前後および電解研磨後の試験片を XRD 測定した際の 200 回折ピークプロファイルの変化を Fig. 5.5 に示す. ここでは $K\alpha_2$ 線を Racher 法[20]で除去して $K\alpha_1$ 線のプロファイルのみをプロットし Lorentz 関数でフィッティングしている. ブラストされた表面のピークプロファイルはブロードであり深くなるにつれピーク幅が減少してブラスト前の状態に近づいていく.

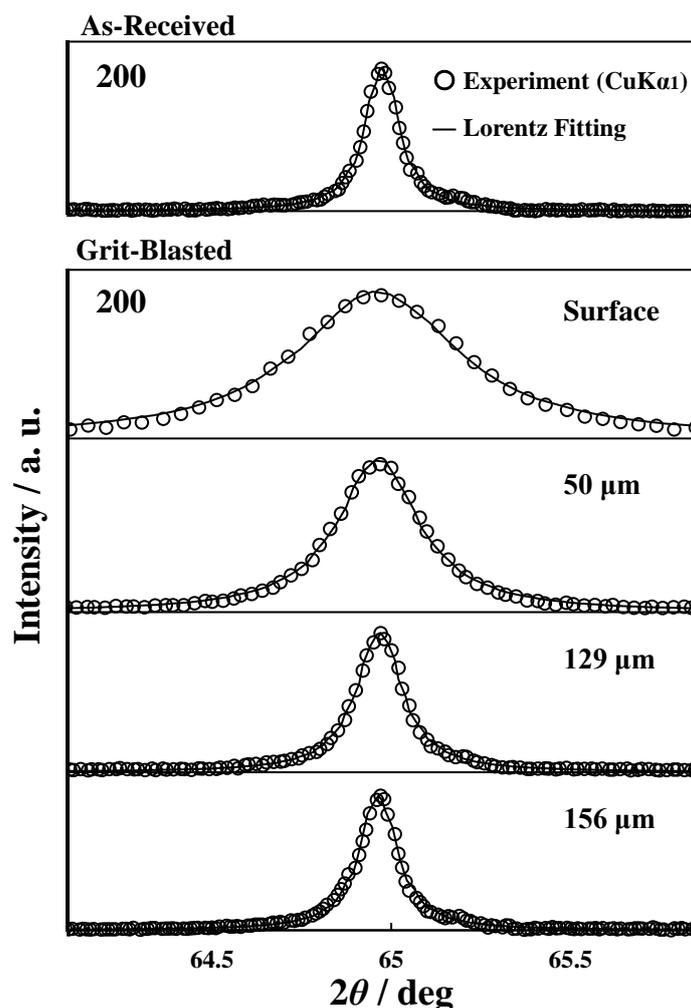


Fig. 5.5. Variation of 200 diffraction peak profiles with depth for Grit-Blasted SPHC specimens. $\text{CuK}\alpha_2$ radiation was analytically suppressed from the profile using the Rachinger method.

Fig. 5.6 はブラスト前後および電解研磨後における 200 回折ピークの積分幅の深さ方向分布であり Fig. 5.7 は modified Williamson-Hall / modified Warren-Averbach 法で算出した転位密度の深さ方向分布である。積分幅、転位密度ともに最表面でもっとも大きく表面から深さ方向に徐々に減少し約 200 μm の深さではブラスト前とほぼ同じ値となる。転位密度は最表面で $3.5 \times 10^{15} \text{m}^{-2}$ なのに対しブラスト前は $0.6 \times 10^{15} \text{m}^{-2}$ なので約 6 倍の開きがある。最表面から 30 μm の間では 200 回折ピークの積分幅は単調に減少しているのに対し転位密度はほぼ一定であり傾向が一致しないのは、最表面側ほど結晶子サイズが小さくなっており結晶子サイズによるピーク拡がり最表面側ほど大きいためである。

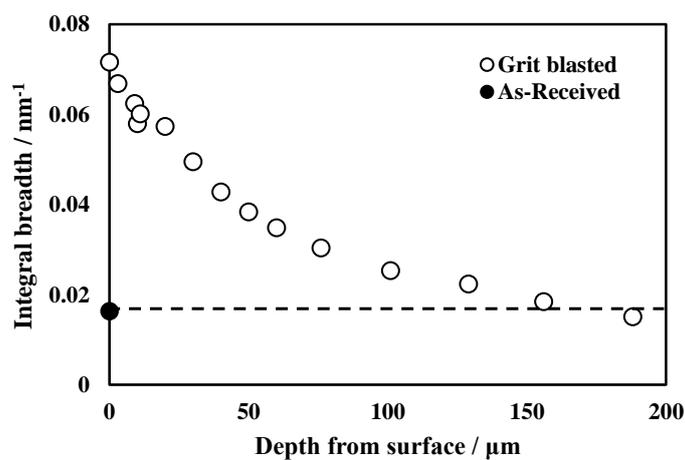


Fig. 5.6. Depth profile of Integral Breath 200 for Grit-Blasted SPHC specimen. (Reference: As-Received specimen)

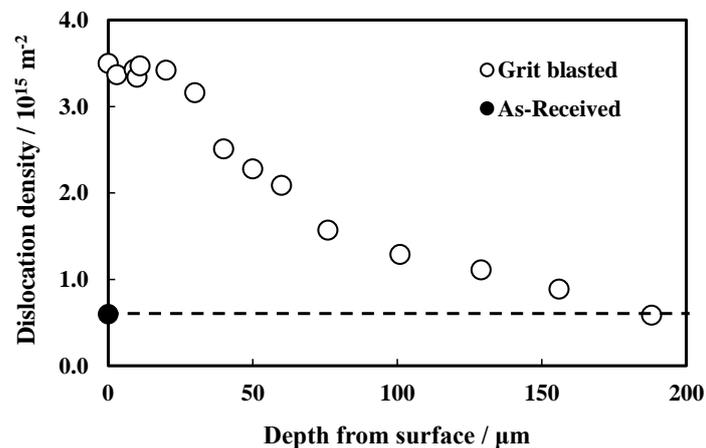


Fig. 5.7. Depth profile of dislocation density for Grit-Blasted SPHC specimens. (Reference: As-Received specimen)

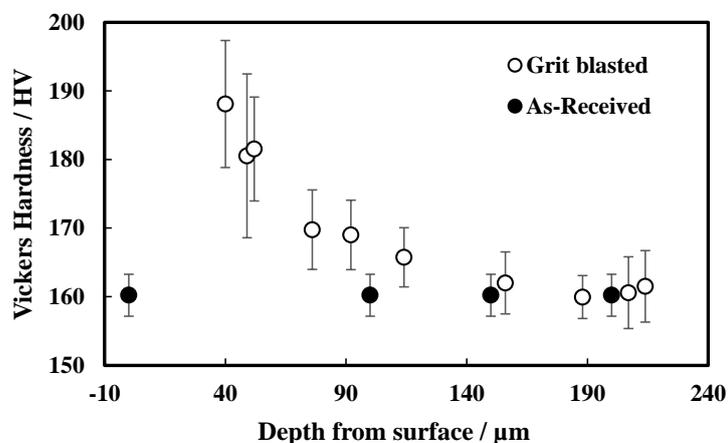


Fig. 5.8. Depth profiles of hardness for As-Received and Grit-Blasted SPHC specimens.

Fig. 5.9 (a) および (b) は、それぞれ表面から $3\ \mu\text{m}$ および $76\ \mu\text{m}$ 深さで測定したビッカース痕の写真である。Fig. 5.9 (a)より、表面付近では表面粗さの影響でビッカース痕が大きくひずむためビッカース硬度測定は適さないことがわかる。そのためブラスト加工後の硬度測定は深さ $40\ \mu\text{m}$ 以降とした。

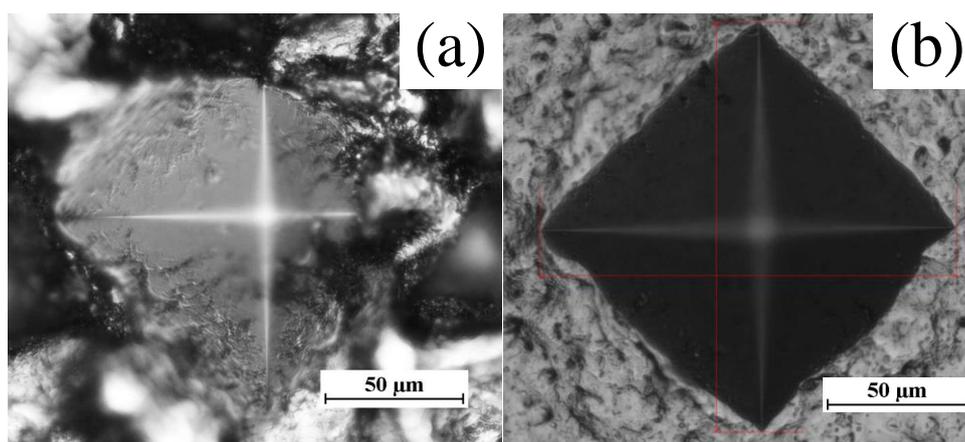


Fig. 5.9. Optical microscopy images of Vickers indentation measured at (a) $3\ \mu\text{m}$ and (b) $76\ \mu\text{m}$ depth from surface.

Fig. 5.8にマイクロビッカース硬度の深さ方向分布を示す。ブラスト加工前の硬度は深さによらず約 $160\ \text{HV}$ とほぼ一定であるがブラスト加工後は表面では硬度が向上していることが確認できた。また表面から深さ方向に約 $3\ \mu\text{m}$ 付近で最大硬度を示し、そこから単調に減少し約 $150\ \mu\text{m}$ で加工前の硬度と同じになった。表面側ほど誤差が大きいのは表面粗さの影響でビッカース痕の計測に誤差が生ずるためである。

一方、X線回折では試料の測定面が基準位置（ゴニオメーターの中心）から外れると回折角のシフトが生じるため測定面に凹凸があると回折角の異なるピークが重複してピークがブロードになることが知られている[21]。

そこでブラスト面の凹凸がX線ラインプロファイル解析へ与える影響について確認した。回折角のシフト量 $\Delta 2\theta$ [°]は偏心誤差を求める計算式(5.4)[22]から求められる。ここで θ [°]はブラッグ角 $2\theta_B$ の半分の値、 R [mm]はゴニオ半径、 ΔS [mm]は高さずれ量（偏心量）である。

$$\Delta 2\theta = -\left(\frac{180}{\pi}\right) \frac{2\cos\theta}{R} \Delta S \quad (5.4)$$

ブラスト面の凸凹の差 ΔS は20 μm 程度であり、 $hkl=200$ のブラッグ角 $2\theta_B=65.5^\circ$ 、ゴニオメーター半径 $R=280\text{mm}$ を(5.4)式に代入すると $\Delta 2\theta$ は約 0.008° となる。そこでピークシフトしていないプロファイルと 0.008° ピークシフトしたプロファイルを足しあわせたプロファイルを作成して、その半値幅を測定したところ元の半値幅とほぼ同じであった。よって本実験においては、グリットブラストによってできた凹凸はX線ラインプロファイル解析に対してはほとんど影響を与えないと考えられる。

また、X線残留応力測定に関しては、試料に凹凸があると残留応力が小さめに見積もられる事、またその値は試料の残留応力の大きさに依存する事がわかっている[23]。しかしながら、本研究ではその定量的な評価は行っていない。

ブラスト加工後の残留応力、転位密度、マイクロビッカース硬度の深さ方向分布を比較すると、転位密度とマイクロビッカース硬度が深さ方向に減少し変化がなくなってきた所（ブラスト前と同じ値になってきた所）で残留応力は圧縮から引張に変わる傾向があった。また、転位密度とマイクロビッカース硬度は加工表面近傍で最大値を示すのに対し残留応力は加工表面から一定の深さにおいて最大圧縮残留応力を示すという異なる傾向があった。これらの傾向はGharaら[6,7] がさまざまな材料に対してグリットブラストを行い残留応力、転位密度、マイクロビッカース硬度の深さ分布測定を行った結果と一致しており、Wuら[9] やLiuら[13]のショットピーニングにおける結果とも一致している。以上の結果から、グリットブラストとショットピーニングは同様のメカニズムによって転位密度、硬度、残留応力の分布をもつと考えられる。

次に転位密度とマイクロビッカース硬度の関係について考察する。せん断応力 τ と転位密度 ρ の間には Bailey-Hirsch[24]の関係式(5.5)が成立することが知られている。

$$\tau = \tau_0 + \alpha\mu b\sqrt{\rho} \quad (5.5)$$

ここで α は定数であり μ は剛性率で b はバーガース・ベクトルの大きさである。

Mises の式($\tau = \sigma_y/\sqrt{3}$)に Tabor の式 ($H_v = 3\sigma_y$) [25] を代入するとビッカース硬度 H_v とせん断応力 τ の関係式(5.6)が導かれる。ここで σ_y は降伏応力である。また、ビッカース硬度の単位は、測定ままのビッカース硬度値を $HV[\text{kgf/mm}^2]$ とした場合、 $1[\text{kgf/mm}^2]=9.80665[\text{N/mm}^2]=9.80665[\text{MPa}]$ より $H_v[\text{MPa}]=9.80665HV$ となる。

$$\tau = \frac{\sigma_y}{\sqrt{3}} = \frac{H_v}{3\sqrt{3}} \quad (5.6)$$

式(5.5)に(5.6)を代入すると式(5.7)が導かれビッカース硬度 H_v が転位密度の平方根 $\sqrt{\rho}$ に比例する事がわかる。

$$\frac{H_v}{3\sqrt{3}} = \tau_0 + \alpha\mu b\sqrt{\rho} \quad (5.7)$$

そこで、40 から 210 μm 深さの間で得られたマイクロビッカース硬度 $H_v[\text{HV}]$ と、転位密度の平方根 $\sqrt{\rho}$ を Fig. 5.10 のようにプロットしたところ以下の比例関係が得られた。

$$H_v = (9.25 \times 10^{-7})\sqrt{\rho} + 136 \quad (5.8)$$

最表面の硬度は Fig. 5.9(a)に示すとおりビッカース痕がひずんで計測不能であったが X 線ラインプロファイル解析により求めた最表面の転位密度 $\rho=3.5 \times 10^{15}\text{m}^{-2}$ を(5.8)式に代入することで最表面の硬度が約 190 HV であることが推定できた。

(5.8)式のような転位密度と硬度の関係式を得る事ができれば表面の凹凸が激しい場合や表面がコーティングされていてビッカース測定が困難な場合に X 線回折による転位密度からバルク表面の硬度を推定することができ、反対に部品の局所領域など微小すぎて X 線回折測定ができない部分の転位密度をビッカース硬度から推定する事ができる。

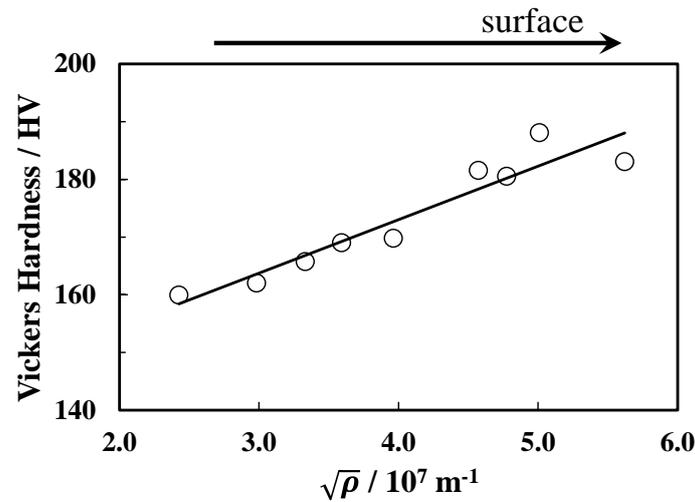


Fig. 5.10. Relationship between dislocation density and Vickers hardness.

次に、40 から 210 μm 深さの間で得られたマイクロビッカース硬度 H_v [MPa]を(5.6)式に代入してせん断応力 τ を算出し Fig. 5.10 と同様に転位密度の平方根 $\sqrt{\rho}$ に対してプロットしたところ Fig. 5.11 に示すように Bailey-Hirsch の関係式に乗るという事がわかった。プロットの傾きから(5.5)式の $\alpha\mu b$ が決まり、 y 切片から τ_0 が決まる。フェライト($\alpha\text{-Fe}$)の場合の $\mu=80$ GPa, $b=0.248$ nm を代入すると $\alpha \approx 0.1$ となったが、本結果は一般的にいわれている $\alpha \approx 0.3$ よりも小さい。

Bailey-Hirschの関係式は透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)による直接観察法から求めた転位密度をベースとしている。一般にX線ラインプロファイル解析で求めた転位密度は以下の理由により、TEM解析で求めた転位密度よりも大きいと考えられている。例えば、Mg合金の例では、X線ラインプロファイル解析で求めた転位密度の値はTEM観察で求めた値より2, 3倍程度大きいという報告がある[26]。

- X線ラインプロファイル解析では格子ひずみを全て転位密度に換算している[27]。
- TEMでは薄膜効果により試料の表面近傍の転位が抜けたり再配列したりして転位密度が低下する[26-28]。
- TEMでは $g \cdot b = 0$ (g は使用した反射ベクトル, b は転位のバーガース・ベクトル)の条件を満たす転位のコントラストは現われない[29]。

X線ラインプロファイル解析で得られた転位密度 ρ_{XRD} がTEM解析による転位密度 ρ_{TEM} の10倍と考えれば、 ρ_{TEM} をBailey-Hirschの関係式に適用した係数 α は約0.3となり妥当な値となる。ただし、本実験のように高転位密度の試料の場合では転位どうしが複雑に絡み合うためTEMで転位密度を正確に算出する事はできない。TEM解析による転位密度とX線ラインプロファイル解析による転位密度との関係について、さらなる研究が必要である。

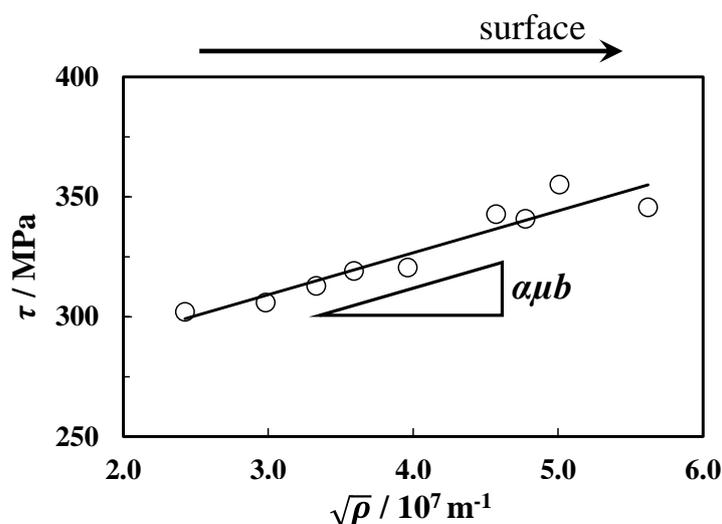


Fig. 5.11. Relationship between dislocation density and shear stress calculated from Vickers hardness.

5.4 結言

グリットブラスト加工がSPHCの機械的性質にどのような影響を与えているのかを調査するためSPHCにグリットブラスト加工をして残留応力、転位密度、ビッカース硬度の深さ分布解析を行った結果、以下の知見を得た。

- (1)グリットブラスト加工により最表面の転位密度と硬度が大幅に増加し深さ方向に向かうにつれ単調に減少し約200 μm 深さで加工前と同等となる。
- (2)グリットブラスト加工により転位密度と硬度は最表面近傍で最大値を示すのに対し、残留応力は最表面から60 μm 深さで最大圧縮残留応力-400MPaを示し、転位密度と硬度の変化が小さくなってきた所で圧縮応力から引張応力に転じる。

- (3) 硬度と転位密度の平方根との間に比例関係が認められた。ブラストされた最表面は凹凸が激しくマイクロビッカースでの硬度測定は不可能であるが、この比例関係を利用して最表面の転位密度から最表面の硬度が求められた。
- (4) 硬度から算出したせん断応力と転位密度の平方根のプロットの傾きからBailey-Hirschの関係式の係数 $\alpha \approx 0.1$ が求められた。この値は一般的にいわれている $\alpha \approx 0.3$ よりもかなり小さいが、その理由はX線ラインプロファイル解析によって求めた転位密度がTEM観察によって求めた転位密度よりも一桁程度大きく見積もられたためと考えられる。

参考文献

- [1] B. Das, A.K. Nath and P. P. Bandyopadhyay: *Ceram. Int.*, **44**(2018), 7524.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.152>
- [2] S.C. Jambagi and P.P. Bandyopadhyay: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **37**(2017), 2235.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.028>
- [3] D. Cattoni, C. Ferrari, L. Lebedev, L. Pazos and H. Svoboda: *Procedia Mater. Sci.*, **1**(2012), 461.
<https://doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.062>
- [4] M. H. Staia, E. Ramos, A. Carrasquero, A. Roman, J. Lesage, D. Chicot and G.Mesmacque: *Thin Solid Films*, **377–378**(2000), 657. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01447-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01447-4)
- [5] T. Maruyama and M. Hirohata: *Yousha*, **50**(2013), 64(in Japanese).
<https://doi.org/10.11330/jtss.50.64>
- [6] T. Ghara, S. Paul and P. P. Bandyopadhyay: *Metall. Mater. Trans. A*, **52**(2021), 65.
<https://doi.org/10.1007/s11661-020-06055-x>
- [7] T. Ghara, S. Paul and P. P. Bandyopadhyay: *J. Therm. Spray. Tech.*, **30**(2021), 251.
<https://doi.org/10.1007/s11666-020-01127-1>
- [8] P. Fu, C. Jiang, X. Wu and Z. Zhang: *Mater. Manuf. Process.*, **30**(2015), 693.
<https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1004702>
- [9] L. H. Wu and C.H. Jiang: *Mater. Trans.*, **58**(2017), 164.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.M2016298>
- [10] G. K. Williamson and W. H. Hall: *Acta Metall.*, **1**(1953), 22.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
- [11] G. K. Williamson and R. E. Smallman: *Philos. Mag.*, **1** (1956), 34.
<https://doi.org/10.1080/14786435608238074>
- [12] R. E. Smallman and K. H. Westmacott: *Philos. Mag.*, **2** (1957), 669.
<https://doi.org/10.1080/14786435708242709>
- [13] H. Liu, , X. Wei, , S. Xing, , L. Wang, , W. Zhu, , C. Jiang, V. Ji and K. Zhan: *J. Mater. Res. Technol.*, **10** (2021), 74.<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.11.085>

- [14] A. Khorsand Zak, W. H. Abd. Majid, M. E. Abrishami, RaminYousefi: *Solid State Sci.*, **13**(2011), 251. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024>
- [15] S. Sivasankaran, K. Sivaprasad, R.Narayanasamy and P. V. Satyanarayana: *Mater. Charact.*, **62**(2011), 661. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.04.017>
- [16] A. Borbély: *Scr. Mater.* **217** (2022), 114768. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2022.114768>
- [17] T. Ungár and A. Borbély: *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 3173.
<https://doi.org/10.1063/1.117951>
- [18] T. Ungár and G. Tichy: *Phys. Status Solidi A*, **171**(1999), 425.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(199902\)171:2<425::AID-PSSA425>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199902)171:2<425::AID-PSSA425>3.0.CO;2-W)
- [19] T. Ungár, S. Ott, P. G. Sanders, A. Borbély and J. R. Weertman: *Acta mater.*, **46**(1998), 3693.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00001-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00001-9)
- [20] W. A. Rachinger: *J. Sci. Instrum.*, **25**(1948), 254. <https://doi.org/10.1088/0950-7671/25/7/125>
- [21] M. Nakashima, M. Kosaka and H. Monma: *Bunseki Kagaku*, **51**(2002), 707(in Japanese).
<https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.51.707>
- [22] A. J. C. Wilson: *Mathematical Theory of X-Ray Powder Diffractometry*, Philips Technical Library, New York, (1963), 21-23.
- [23] M. Motoyama, T. Enami, H. Horizawa and K. Kato: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, **12**(1963), 882(in Japanese). <https://doi.org/10.2472/jsms.12.882>
- [24] J. E. Bailey and P. B. Hirsch: *Philos. Mag.*, **5**(1960), 485.
<https://doi.org/10.1080/14786436008238300>
- [25] D. Tabor: *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A-Math. Phys. Sci.*, **192** (1948), 247.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1948.0008>
- [26] T. Shintani, Y. Murata, Y. Terada and M. Morinaga: *J. Jpn. Inst. Met.*, **74**(2010), 806(in Japanese).
<https://doi.org/10.2320/jinstmet.74.806>
- [27] S. Ryufuku, T. Suzuki, H. Suzuki and Y. Tomota: *Tetsu-to-Hagané*, **94** (2008), 121 (in Japanese).
<https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.94.121>
- [28] M. Kanno and H. Suzuki: *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **30**(1980), 653(in Japanese).
<https://doi.org/10.2464/jilm.30.653>
- [29] H. Fujita: *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **23**(1973), 285(in Japanese). <https://doi.org/10.2464/jilm.23.285>

第6章 総括

本研究では、X線ラインプロファイル解析の原理の掘り下げと、産業分野で需要のある転位密度解析法の基礎的な研究、および新技術の確立を目的とした。

以下に本論文の総括を行う。

第1章では、転位と材料との関係、転位密度のさまざまな測定方法、転位論とX線ラインプロファイル解析の歴史について概説し、本研究の目的を示した。

第2章では、結晶学と転位論の概論、X線回折とX線ラインプロファイル解析の原理について体系的かつ詳細に解説した。また、古くから広く用いられているWilliamson-Hall法による転位密度の導出法について掘り下げ、解析における注意点などについて述べた。

第3章では、ボールミリングで弱加工を施した純鉄粉末のX線ラインプロファイル解析とSTEMによる粉末断面の転位組織を観察した。第3章のまとめは以下のとおりである。

- (1) XLPAでは弱加工・短時間のよう小さな変化でも転位密度、結晶子サイズ、などを評価する精度がある事が実証された。
- (2) XLPAで評価している転位密度は粒子全体ではなく主に転位密度の高い表面側であるという事が分かった。
- (3) STEM観察により転位は粒子全体に均等に存在しておらず表面側で選択的に蓄積し転位セルやサブグレインを形成していた。

以上から、XLPAでは転位密度、結晶子サイズやその分布、らせん転位と刃状転位の割合、転位セル形成の有無など多くのパラメーターを算出する事が可能であり微妙な変化も捉える事ができる技術である事が証明できた。また、ミリングされた金属粉末では表面に選択的に転位が導入されるという特徴を明確に捉える事ができた。

第4章ではミリングした鉄粉を樹脂で固めて作製した平板試料と湾曲試料でX線ラインプロファイル解析を行い、その適用限界について検討した。第4章のまとめは以下のとおりである。

- (1) 集中法と微小部法のXLPAの結果を比較すると転位密度と結晶子サイズはほぼ同じ値となり、微小部の方がやや高くなる傾向がある事がわかった。
- (2) 湾曲試料のピークプロファイルをシミュレーションする手法を確立した。
- (3) 微小部法で照射幅を1mmにしてXLPAを行った場合の湾曲試料への適用限界は半径10mmであることが分かった。また転位密度が高い試料の方がバラつきは小さくなることがわかった。

以上から、微小領域や湾曲試料でX線ラインプロファイル解析を行う方法を確立することができた。また、湾曲試料への適応限界も提示することができた。

第5章では、熱延鋼板へのブラスト加工による残留応力、転位密度測、硬度の深さ分布を解明した。第5章のまとめは以下のとおりである。

- (1) グリットブラスト加工により転位密度と硬度は最表面近傍で最大値を示し深さ方向に単調減少するのに対し、残留応力は最表面から60 μm 深さで最大圧縮残留応力-400MPaを示し、転位密度と硬度の変化が小さくなってきた所で圧縮応力から引張応力に転じる。
- (2) ブラストされた最表面は凹凸が激しくマイクロビッカースでの硬度測定は困難だったが、硬度と転位密度の平方根との間の比例関係があることがわかり、その関係を利用することで最表面の転位密度から最表面の硬度を推定することができた。
- (3) 硬度から算出したせん断応力と転位密度の平方根とのプロットの傾きから Bailey-Hirsch の関係式の係数を求めたが通常値より小さい値となった。その原因は TEM

での転位密度よりも XRD による転位密度の方が 1 桁程度大きく見積もられたためと考えられる。

以上から、ブラスト処理された熱延板の深さ方向では、“残留応力”と“転位密度・硬度”は独立の関係にある事がわかった。一方、“硬度”と“転位密度”は密接な関係があり比例関係が成立する事がわかった。この関係を用いることにより、ブラストで荒れた表面の硬度を転位密度から算出する事や Bailey-Hirsch の関係式の係数を算出できる事がわかった。グリットブラストとショットピーニングでは転位密度、残留応力、硬度の深さ方向の傾向が酷似していることから、加工のメカニズムは同等であると考えられる。

本研究をつうじて、X 線ラインプロファイル解析の原理を体系的に分かりやすくまとめることができた。これは今後 X 線ラインプロファイル解析を行う者にとって大きな足掛かりになると期待される。

粉末金属の X 線ラインプロファイル解析と TEM による組織観察を比較した研究は金属粉末の分野において工業的な価値が高く大変意義深いものといえる。これにより粉末材料で X 線ラインプロファイル解析が使用されることが増え、新技術の発見や品質の向上などが期待される。

微小領域と湾曲面の X 線ラインプロファイル解析法を確立したのは本研究が初めての事例である。これにより今まで測定不可能だった部品の微小領域やローラーやパイプなどの湾曲面の転位密度解析の大きな発展につながる事が期待できる。

ブラストされた鋼板の残留応力、硬度、転位密度のデプス・プロファイルは、表面処理の技術における基礎的なデータである。さまざまな材料のブラスト処理で活用され、表面処理技術開発への貢献が期待される。

本研究内容は、いずれも産業界でのニーズが高いものから選択しているため、この研究が新技術の開発や製品の品質向上など工業的な利用につながることは間違いないであろう。

謝辞

本研究は、2019年4月から2022年11月にかけて、東京都市大学理工学部機械システム工学科の強度設計システム研究室および日鉄テクノロジー株式会社にて行われたものです。

東京都市大学理工学部機械システム工学科の今福宗行教授には約4年間にわたる長い期間、ご多忙にもかかわらず、いつも懇切丁寧にご指導頂き心より感謝申し上げます。

また、同学部機械システム工学科の宮坂明宏教授、秋田貢一教授、熊谷正芳准教授には本論文の厳正な査読および貴重なご指摘と助言を頂き、ここに厚く御礼申し上げます。

日鉄テクノロジー株式会社物理解析部の内山朋幸部長には、本研究を遂行するにあたり深いご理解を賜りました。また同物理解析部構造解析室の草間一徳室長には社内業務の調整にご協力を頂き大変感謝申し上げます。また同室員からのお気遣いにも大変感謝いたします。ミリング試料のX線ラインプロファイル解析の研究におきましては、同物理解析部の水尾有里主幹と小田英治主幹にご協力を頂きました。心より感謝申し上げます。

また、湾曲試料およびグリットブラストによる熱延板のX線ラインプロファイル解析の研究におきましては東京都市大学の関口常松氏、成田吉輝氏、青木悠氏、鎌田康平氏にご協力を頂きました。大変感謝申し上げます。

最後に、幼い子供たちの世話をしながらも私を支えてくれている妻に敬意を表し心より感謝いたします。