

X線回折顕微法による単結晶の観察について

大阪大学産業科学研究所 中 森 鎮 雄
小 島 公 平

1. はじめに

X線回折顕微法は、Berg¹⁾ が岩塩のへき開面についてX線源と試料との距離を大にして Bragg 反射を起こさせ、これを試料表面に接近させて置いたフィルム上に記録したことにはじまった。その後、多くの人達により発展され^{2),3),4)}、結晶の部分的回転、わん曲状態やそれらひずみの場所的分布、加工による不均一変形の状態や結晶内の下部組織の検出などにそれぞれの成果があげられている。

X線を用いる方法は、光学的には検知することのできない結晶格子のわずかな乱れを感度よく検出することができ、またある程度の厚さにわたって試料内部についても非破壊的に観察しうる特長をもっている。たとえば、光学的には観察し得ない程度の変形帯をもX線的には明瞭に観察することができ、さらに最近では結晶内部の転位を観察できるようになった。⁵⁾

金属内部の転位を観察する方法としては電子顕微鏡以外にはX線回折顕微法が唯一の手段である。電子顕微鏡に比較してX線による方法のすぐれている点は、かなり厚い結晶 (Al で約1mm) について研究できるので、その後に行なう種々の試験に対して非常に都合が良いことである。しかし電子顕微鏡に比し解像力が劣りまた露出時間が長くなるため、転位密度の高い結晶転位の動的な観察はできないという欠点がある。

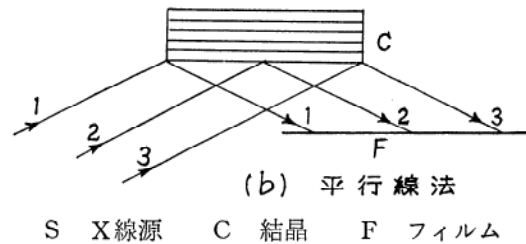
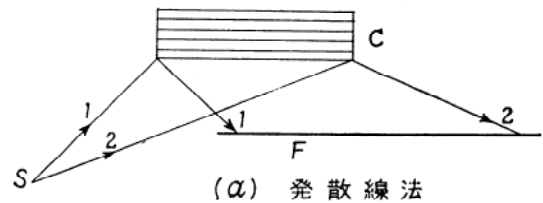
X線回折顕微法は従来の Debye の回折環や Laue 斑点の形のボケ等によるX線によって照射された部分全体についての平均的知識を与える方法とは異なり、結晶の各位置における個々の知識を与える topographic な回折像が得られ、その応用範囲も巨視的な格子の乱れから転位などの微視的な格子の乱れの検出にいたるまで広いものであり、更に今後の発展が期待される。ここにX線回折顕微法の概要と、筆者らの行なったアルミニウム単結晶についての観察を述べる。

2. X線回折顕微法の原理の概要

X線回折顕微法は点状のX線源（見かけ）を使う発散線法と、線状のX線源を使う平行線法とが考えられ、一般には前者では白色線、後者では特性線を用いる。また検出される乱れには、結晶格子の完全性の場所的变化を

知る場合と、格子の方位の場所的变化を知る場合とがあり、前者は回折強度の異常性から、すなわち、反射強度と透過異常とから格子の完全性の変化を知るのであり、後者は回折像の位置変化、あるいは回折角の変化から知ることができる。

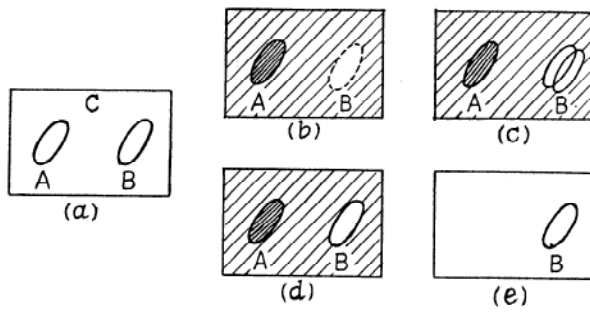
X線回折顕微法の概要を図1に示す。図1(a)に示すよう



S X線源 C 結晶 F フィルム

図1 X線回折顕微法

に点焦点から出た発散X線が単結晶試料Cに照射され、その回折像がフィルムFに記録される。ところで特性線により、照射された試料表面全部からの像を得ようとするときには、入射X線1, 2および3は図1(b)に示すように表面の各位置で glancing angle が等しくならねばならない。こうするためには、大きな焦点上の各点から発するX線を平行に入射させるか、あるいは入射X線1, 2および3が平行とみなしうる程度に焦点と試料間の距離を大きくしなければならない。焦点と試料間距離をD、試料とフィルム間距離をD'としたとき、特性X線を用いるかあるいは白色X線を用いるかにより、試料格子の方位変化にともなう回折像のD'/Dを変換することによって生ずる変化の様相は異なる。たとえば図2(a)に示すように試料表面C上に周囲より乱れの大きな部分Aと周囲に対して方位の変化している部分Bが存在する場合、図1(a)のようにして白色X線を照射すると、D'≪Dのときには図2(b)のような、またD'が比較的大きいと



- (a) 乱れた領域Aと方位の異なる領域Bとが存在する結晶表面C
 (b) $D' \ll D$ における、(c) $D' \sim D$ における白色線回折像
 (d) B以外の領域、および(e) Bのみの特性線による回折像

図2 種々な場合の回折像

きには図2(c)のような像が得られる。図2(b)、図2(c)のいずれの場合もAなる部分はその反射能が大なることによって判別できるが、Bなる部分の方位変化はBによって回折されたX線とBに隣接する部分よりの回折線による像との変位がわかる程度に D' を大きくしたときはじめて検知できる。一方特性X線を用いた場合には、図1(b)に示すようにX線を十分平行に入射すれば、Bの部分はその周囲の部分が回折を起こすように配置されていれば全く回折を起こさない。また *glancing angle* を変化させてBの部分が回折を起こすようにすればその周囲の部分は回折を起こさなくなる。特性線を用いた場合には、その回折像の様相は D' の変化にあまり敏感ではない。白色線を用いた場合には方位変化は像の変位の方向と量を測定すれば決定できるが、これを行なうには方位の異なる部分が周囲に対してははっきり境界づけられていることが必要である。特性線を用いた場合には入射X線と回折X線とを含む面上の方位変化の成分は、この面に直角な軸のまわりに試料を回転させることにより測定できるが、連続的に多数の写真を撮影しなければならない不便がある。しかし入射X線束を十分平行にしてやれば、ごくわずかの方位変化を検出することができる。白色線を用いるときは試料の *setting* が簡単であり、一枚の写真に試料の照射された全表面を記録することができ、さらにはいくつかの格子面からの像を同時に得ることができるなどの利点があるが、回折強度の局所的変化は一般に格子の局所的な傾きやわん曲をとまなうので、白色線による像の強度分布の解釈はしばしば困難なことがある。回折像解釈の直接性、強度が大であることおよび解像力の点で、格子の不完全性の厳密な検討には特性線を使う方が望ましい。

さらにこの方法を反射法と透過法に分類することができる。透過法では電子顕微鏡に比しはるかに厚い試料の

内部を非破壊的に調べることができるが、この場合入射X線によって回折像にカブリを生ぜしめないようにする必要があり、また $k\alpha_1$ のみによる像が得られるように工夫することが望ましい。

特性線を用いる反射法の Berg-Barrett 法は試料の格子の完全性がよいときには回折を起こす領域は一般に狭い。広い部分よりの回折像をうるためには焦点を大きくするか、あるいは焦点と試料との距離を大きくしなければならない。しかし焦点を単に大きくしただけであると解像力および角に対する感度が悪くなり、焦点と試料間の距離を大にすれば露出時間が長くなる不便がある。さらにこの方法は平行線法であるので、結晶格子の完全な部分と乱れた部分とからの回折像を一枚の写真に同時に得ることができない。そこで筆者らは線状焦点より発する特性X線源の前方に Soller slit をおくことにより、この slit により形成される見かけ上の点状焦点から若干の発散角を有する多数のX線束を得て、これによる多数の線状の回折像を一枚の写真に同時に記録することによって、結晶のかなりの広さについて調べることが可能にした。また方位の乱れた部分からの回折線を完全な部分からの像よりの位置のずれとして、巨視的わん曲は回折線の曲りとして一枚の写真に同時に記録することができた。巨視的なわん曲の分布は回折線像の曲りとともに各回折線像間の間隔の変化として検出することができる。以下に筆者らの方法とこれを用いて観察した例を示す。

3. 筆者らの方法

装置の配置を図3に示す。実際の線状X線源Sより発したX線は、水平な金属板を平行に等間隔に並べた Soller slit を通ることにより見かけ上の点状X線焦点が形成される。すなわち、多数のX線は Soller slit の各 cell の中心点 S_s にて交叉する。したがって垂直発散を有するX線が S_s なる焦点より発していると見做すことができる。しかし同時にX線は線源Sから水平にも発散しているため、実際には見かけ上の焦点は S_s を通る短い水平な線となる。このような焦点が Soller slit の各 cell に形成される。

これら各々の焦点から出る発散X線が試料面に入射さ

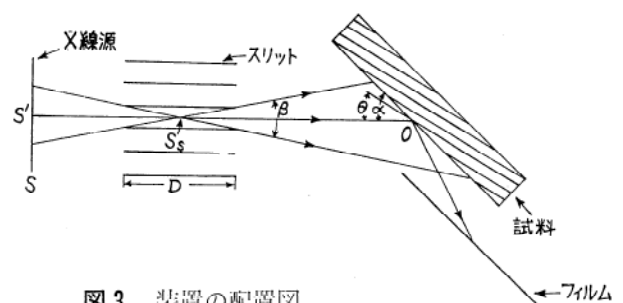


図3 装置の配置図

れ、X線の中心線 $S'S_0O$ が回折面と Bragg 角 θ をなすように試料を配置すれば、フィルム上に特性線による多数の線状回折像が同時に得られる。結晶方位の乱れが X線束の発散角内で Bragg 角を満足する範囲内であれば回折を起し、回折像の位置の移動として乱れを検知できる。この位置の移動の様相を検討することにより方位変化を知ることができる。また回折像のわん曲状態や回折像間の間隔変化の分布を調べれば、試料格子のわん曲やその分布を知ることができる。このようにして試料表面のかなりの広さにわたって観察することができる。また Soller slit により、照射される試料面の一点における入射 X線の収斂角も小さくなり、解像力ならびに角度に対する感度も良好になる。さらに通常の X線管球を用いることができる利点もある。

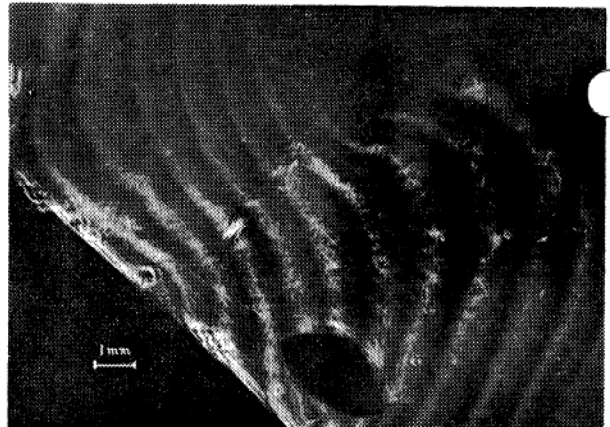
本実験では焦点(S)の大きさ(見かけ上) $10 \times 0.1 \text{mm}^2$, slit 数 20, slit の金属板の厚さ 0.25mm , slit の断面 $5 \times 0.25 \text{mm}^2$, 長さ(D) 30mm である。したがって垂直発散角(β)は約 $60'$, 水平発散角は約 $2^\circ 40'$ となる。焦点と slit 中心間距離($S'S_0$) 90mm , slit 中心と試料間距離(S_0O) は 140mm と 240mm との二通りを用いた。点 O における入射 X線の垂直および水平方向の収斂角はそれぞれ、 $S_0O=140 \text{mm}$ では約 $5.5'$ および $1.5'$, $S_0O=240 \text{mm}$ では約 $2.5'$ および $1.2'$ となる。フィルムは試料表面に平行におき、試料とフィルム間の距離は 6mm とした。試料はひずみ焼なまし法により作った 99.99% Al の単結晶であり、その寸法形状は $10 \times 100 \times 1 \text{mm}^3$ の短冊形のものである。試料には手動の小型試験機により引張り変形を与えた。

上記の方法を用いて撮影した以下に示す写真はすべてフィルムを試料に面していない側から(図3では下側から) X線源を左に並べて見たものであり、したがって試料表面を直接眺めていることになる。写真で白く現われているのが回折強度の大きい場所である。

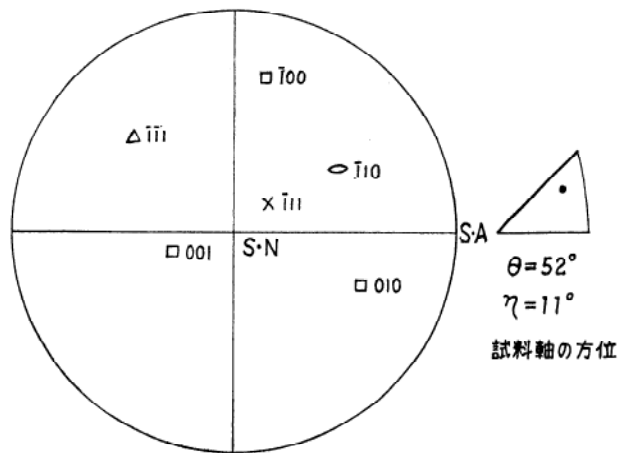
図4は焼なまし状態にある試料から得られた回折像である。回折線はわん曲を示している。このわん曲は試料の結晶格子が熱処理中あるいは取扱中にくれた応力により巨視的わん曲を起していることによって生じたものであらうと思われる。

つぎに引張り変形によって束状すべりを示す試料について観察を行なった。図5に用いた試料の方位を示す。図6(a)はこの試料の変形を与える前のものから得られた写真であり、回折線像は乱れのない直線であることからこの試料の結晶格子はほとんど乱れのない完全に近いものであることがわかる。図6(b)はこのような状態にある試料に 2.5% の引張り変形を与えたのちに撮影した写真である。像中に見える直線状のすじは、一次すべり系の

活動による束状すべり帯に対応するものである。このすべった領域よりの回折像は、すべっていない領域よりの像に対して移動した位置にある。試料—フィルム間距離は 6mm であるので、写真上での回折像位置は試料表面上での実際の回折位置とほぼ同一関係にあると考えられるから、すべった領域での回折位置は、すべっていない領域の回折位置より X線源から遠い位置である。すなわち入射 X線の glancing angle がすべった領域ではすべっていない領域よりも小さくなる。この場合 X線は試料表面法線とすべっていない領域の回折面法線とを含む平面にほぼ平行に入射したのであるから、すべった領域の方位変化によって生ずる回折高法線の方位変化は、試料表面法線とすべっていない領域の回折面法線とを含む平

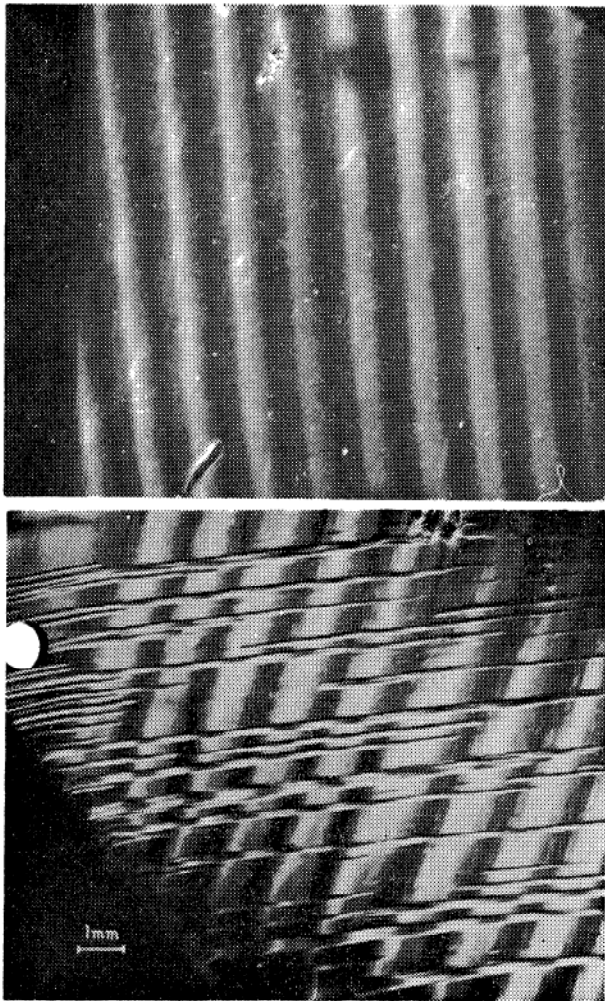


回折面 $(\bar{1}\bar{1}3)$
 特性 X線 $\text{CuK}\alpha$
 glancing angle 22.6°
 焦点—試料間距離 (S_0O) 140mm
 試料—フィルム間距離 6mm
 図4 わん曲した結晶からの回折像



$(\bar{1}\bar{1}1)$ すべり面, $(\bar{1}\bar{1}0)$ すべり方向, $(\bar{1}\bar{1}1)$ 回折面, S·A 試料軸, S·N 試料面法線。
 θ 試料軸とすべり面法線とのなす角, η すべり方向と試料軸のすべり面上への投影とのなす角

図5 試料方位のステレオ投影図



(a) 変形前

(b) 変形後 (2.5%)

回折面 $(\bar{2}22)$
 特性X線 Cokα
 glancing angle (a) 27.8°, (b) 27.0°
 焦点—試料間距離 (S_0O) 140mm
 試料—フィルム間距離 6 mm

図6 束状すべりを示す試料からの回折像

面上の成分としては、試料表面法線から遠ざかる方向の回折成分を有することがわかる。すべった領域の方位変化を起こす回折軸と回折面法線とを含む平面と、入射X線方向と回折面法線とを含む平面とのなす角が直角より非常に大きく離れた角度を有するならば、たとえ回折面法線の回折成分が、回折面法線と試料表面法線を含む平面に対して試料表面法線から遠ざかる方向を有していても、この平面に対する直角方向の回折成分が大きくなるために、入射X線は glancing angle が大きくなる場所で回折を起こすのですべった領域からの回折像の位置は、ここで得られたものとは反対方向に動くはずである。さらに写真を詳細に観察すると、すべった領域よりの回折像は、すべっていない領域よりの像に対し、写真の上下方向にわずかの重なり合いが見られる。この重なり合いはすべった領域からの像が写真の下方方向に移動して生じた

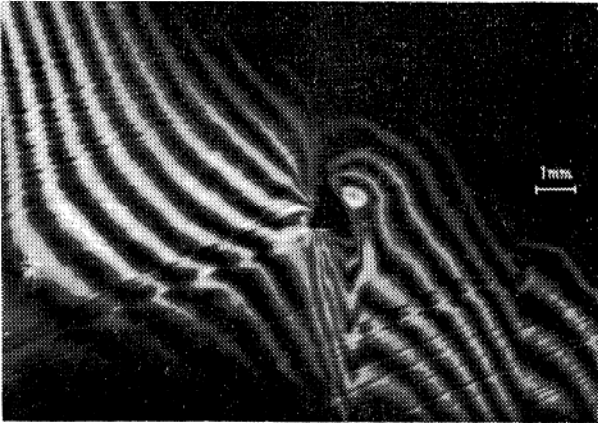
ものであり、重なり合った巾の分だけ像の上側はすべっていない領域の像に対して gap を生じている。この写真ですべり帯の方向は入射X線方向と試料表面法線とを含む面に対して大体平行である。またすべり面 $(\bar{1}11)$ と回折面 $(\bar{2}22)$ とのなす角は $70^{\circ}32'$ である。これらのことを総合して考えると、すべった領域の方位変化の回折軸として、すべり面法線 $(\bar{1}11)$ を予想することが可能である。さらにこれを確かめるために他のいくつかの回折面からの回折像の観察および細束ビームを用いての Laue 斑点のアステリズムの解析を行なった結果、すべった領域の方位変化の回折軸をすべり面法線であると予想したことと矛盾する事実は得られなかった。

このように束状すべり領域の方位変化の回折軸についてすべり面法線を予想したがこれをさらに定量的に計算して求めることもできる。

ところで変形した試料から得られる Laue 斑点のアステリズムの解析から、格子のわん曲はすべり面上のすべり方向と直角な軸のまわりの格子わん曲によるものとされ、アステリズムは主として変形帯に起因するものと考えられている。^{10), 11)} しかしアステリズムから得られる格子の回折軸として、束状すべりと関連してすべり面法線が得られたことも報告されている。¹²⁾ 束状すべりを生ずる試料では、変形帯は変形の初期には現われにくい。束状すべりによるアステリズムは非常に小さく、またわずかな変形帯によってもアステリズムの様相は影響をうけるので、束状すべりによる方位変化を明確に知ることが容易ではない。さらに Laue 斑点からはわん曲の場所的分布を直接的に知ることができない。しかし筆者らの方法による観察では、束状すべり領域が方位変化を起こしていることが明らかにわかると同時にその方位変化の方向や大きさも知ることができる。もち論微小焦点よりの発散X線束を用いればさらに精度良く測定することができるが、これでは一本の回折像についてしか研究できない。

図7は不均一変形を示す写真である。試料中に残された小さな結晶粒の存在によりその周囲は非常に複雑な変形を生じていることがわかる。また回折像の間隔も一律でない。回折像の間隔が大きい場所は凹のわん曲をしている部分であり、反対に間隔がせばまっている場所は凸のわん曲をしている部分である。

このように従来の特性X線を用いての平行線法によるX線回折顕微鏡に改良を加え、若干の発散角を有する多数のX線束を Soller slit により形成して結晶のかなりの広さにわたって、方位変化を起こした部分の回折像を方位変化を起こしていない部分からの像と同時に一枚の写真に記録することが可能となる。また多数の線状回折



回折面 $(\bar{2}22)$
 特性X線 Cu $k\alpha$
 glancing angle 18.4°
 焦点—試料間距離 240 mm
 試料—フィルム間距離 6 mm
 $\epsilon = 2.5\%$

図7 複雑な変形を示す回折像

像が得られるのでその相互の間隔の場所的变化から不均一変形の様相を知ることができる。この方法を用いて、結晶の粒界近傍から粒内にいたる変形の場所的变化をしらべることができる。

4. む す び

以上X線回折顕微法の概要と筆者らの方法によるアル

ミニウム単結晶の観察について述べた。当然のことであるが筆者らの方法より精度の高い方法はすでに存在し、それによって大きな成果があげられてはいるが、筆者らの方法は装置や操作が極めて簡便であり、またかなり広い表面について迅速にしらべることができる特長をもっている。さらに本法は多数の線状回折像が得られるので、それら各線間の間隔の大小から、格子わん曲の凹凸の分布をも知ることができる。これらのことから本法は結晶の格子の乱れをしらべるのに有力な手段となり得るであろうと考えられる。

文 献

- 1) Berg, W. F., *Naturwiss.* 19, 391 (1931)
- 2) Schulz, L. G., *J. Metals* 6, 1082 (1954)
- 3) Barrett, C. S., *Trans. AIME* 161, 15 (1945)
- 4) Nishiyama, Z., and M. Yamamoto, *Mem. Inst. Sci. Ind. Res. Osaka Univ.* XI, 163 (1954)
- 5) Lang, A.R., *J. Appl. phys.* 29, 957 (1958)
- 6) 小島公平, 辛島誠一, “X線結晶学”(下) P. 763 (1961) 丸善
- 7) Lang, A.R., “The Encyclopedia of X-Rays and Gamma Rays” P.1053 (1963) Reinhold pub. Corp., New York
- 8) 高良和武, “格子欠陥研究の歩み” P 354 (1964) アグネ
- 9) 中森鎮雄, 小島公平 材料 投稿
- 10) Gay, P., and P.W.K. Honeycombe. *Proc. Phys. Soc.* A64, 844 (1951)
- 11) Nishimura, H., and J. Takamura, *Tech. Rep. Engg. Res., Kyoto Univ.*, 2, 139 (1952)
- 12) 岡田克己, 川島信夫, *日本金属学会誌* 19, 346 (1955)