

Kossel Patternによる結晶方位の決定

小原 嗣朗・松下 明行

Determination of Crystal Orientation with a
Kossel Pattern.

By

Shiro KOHARA and Akiyuki MATSUSHITA

Abstract: The interpretation of Kossel patterns to determine the small grain orientation was discussed and the procedures were described. The apparatus used in the present study was a Kossel camera of back-reflection type attached in an electron probe microanalyser. The Kossel patterns of iron specimens and of titanium specimens were taken and analysed. The orientations of small grains in polycrystalline metals were determined.

概 要

Kossel パターンによる微細結晶粒の方位決定法について考察し、その解析法を説明した。実験には、X線マイクロアナライザーに附属した反射型 Kossel カメラを用いた。鉄およびチタンの試片の Kossel パターンを撮影し、その解析を行った。そして、多結晶金属中の微細結晶粒の方位を決定した。

1. ま え が き

金属材料の基礎的な研究において、微小な結晶の方位決定を必要とする場合が、ひじょうに多い。そのような要求に対して、これまでマイクロビーム X線ラウエ法や制限視野電子回折法などが用いられている。しかし、これらの方法は、回折図形の記録あるいは解析方法などに難しい点がある。最近、このような微小領域の結晶解析に対して、Kosselパターン (Kossel pattern) や電子線チャネリングパターン (Electron beam channelling pattern) などの方法が用いられるようになってきた [1]。これらの方法は、従来の方法と比較して、撮影や解析に要する時間と労力を少なくできるため、金属材料の研究に対してだいに応用されるようになった。しかし、これらの方法を実際に用いる場合問題になることは、いかにして解析を容易に行えるようにするかという点である。この2つの方法のうちでは、Kossel法の方がやや簡便であるので、Kossel法は、今後金属材料の重要な研究手段になるものと思われる。

この論文は、Kossel パターンによって結晶方位の解析を行う場合必要なことがらを、種々検討した結果について述べたものである。

2. Kossel 法の原理

Kossel パターンは、結晶に電子線ビームを入射するとき、結晶内で発生するその物質の特性 X 線が、結晶自身によって回折されることによって生じる回折図形であり、W. Kossel によって最初に報告され [2], Kossel 線ともよばれている。Kossel パターンの発生する原理を図 1 に示す。結晶に入射した電子線ビームによって結晶の構成物質から X 線が発生するが、このとき X 線源は点源とみなすことができる。この発散 (特性) X 線が、結晶内部のある結晶面によって回折されると、回折 X 線は結晶面の法線を軸とする円錐状に放射される。この場合、SQP のように投射する X 線は反射線とよばれ強度が強いが、SQ'P' のように投射される X 線は吸収線とよばれ強度が弱い。平面のフィルム上では、これらの回折 X 線は二次曲線として記録される。電子線ビームと結晶およびフィルムの相対的な位置によって透過 Kossel パターン、または反射 Kossel パターンが生じる。

この場合、Bragg の回折条件を満足しなければならないので、

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{立方晶系}) \quad (2)$$

$$d_{hkl} = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{a}{\sqrt{h^2 + hk + k^2 + \frac{3}{4} \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}} \quad (\text{六方晶系}) \quad (3)$$

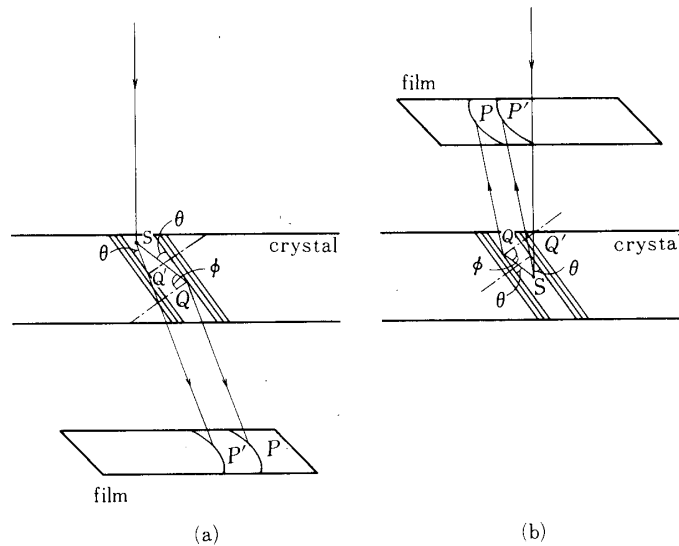


図1 Kossel 線の発生原理。(a) 透過法, (b) 反射法。

θ : 回折角
 λ : X線の波長
 d_{hkl} : 面間距離
 a : 格子定数
 $\frac{c}{a}$: 軸比
 h, k, l : 面指数

となる。(1)式のX線の波長 λ は、一般に最も励起され易いK線のなかで最も強い K_{α_1} 線の波長を用いる。また、(1)式から、

$$\frac{\lambda}{2d_{hkl}} = \sin \theta \leq 1 \quad (4)$$

であるから、この条件を満足する回折線のみが現れる。表1にKossel法を適用し易いと考えられる。原子番号Zが20から40の間の主な金属の回折条件を示す。この表から分るようにひじょうに多くの回折線が現れるものと、少数の回折線しか現れないものがある。Feの場合、低指数の(110), (200), (211), (220)の4種類の回折線しか現れないので、解析し易い。回折線の数が多いものや極端に少ないものは、解析が困難である。

(1)式は、

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{立方晶系}) \quad (5)$$

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2} \quad (\text{六方晶系}) \quad (6)$$

となるが、最も小さい回折角を与える回折面は、bccは(110)、fccは(111)、cphは(10 $\bar{1}$ 0)であるから、 $\frac{\lambda}{2a}$ の値が、

$$\frac{\lambda}{2a} > 0.707 \quad (\text{bcc})$$

$$\frac{\lambda}{2a} > 0.577 \quad (\text{fcc})$$

$$\frac{\lambda}{2a} > 0.866 \quad (\text{cph})$$

の場合は、回折線は現れない。すなわち、Kossel法を適用できない。Alはそのような例である。

軽元素になるほどK線の波長が長くなるために、この制限を受けるようになる。大体、Kossel法が使えるのは、原子番号19以上の元素である。また、逆に、原子番号が大きくなると、K線の励起電圧が高くなるので、特殊な高電圧装置でないとKossel線が現れない。電子線の加速電圧が30kVの場合、理論的には原子番号54の元素までK線を励起できる[3]。しかし、励起された特性X線が十分強くないとKossel線が現れない。一般に、Kossel法を適用できる

表1 主な金属の Kossel 回折角

Metal	bcc				fcc				cph					
	Cr		Fe		Ni		Cu		Ti		Co			
z	24		26		28		29		22		27			
a	2.8845		2.8664		3.5238		3.6153		2.9504		2.507			
c									4.6833		4.069			
c/a									1.587		1.623			
$\lambda_{\text{K}\alpha 1}$	2.28962		1.93597		1.65784		1.54051		2.74841		1.78892			
$\lambda/2a$	0.3969		0.3377		0.2352		0.2131		0.4658		0.3568			
	θ	$ F ^2$	θ	$ F ^2$	θ	$ F ^2$	θ	$ F ^2$	θ	$ F ^2$	θ	$ F ^2$		
(110)	34.14°	4 f ²	28.53°	4 f ²	(111)	24.04°	16 f ²	21.65°	4 f ²	(1010)	32.54°	1 f ²	24.33°	1 f ²
(200)	52.54°	4 f ²	42.49°	4 f ²	(200)	28.06°	16 f ²	25.22°	4 f ²	(0002)	35.93°	4 f ²	26.08°	4 f ²
(211)	76.45°	4 f ²	55.81°	4 f ²	(220)	41.71°	16 f ²	37.06°	4 f ²	(1011)	37.78°	3 f ²	27.84°	3 f ²
(220)			72.78°	4 f ²	(311)	51.28°	16 f ²	44.96°	4 f ²	(1012)	52.75°	1 f ²	37.05°	1 f ²
					(222)	54.58°	16 f ²	47.56°	4 f ²	(1120)	68.68°	4 f ²	45.53°	4 f ²
					(400)	70.21°	16 f ²	58.45°	4 f ²	(1013)			51.04°	3 f ²
					(331)			68.26°	4 f ²	(2020)			55.48°	1 f ²
										(1122)			56.94°	4 f ²
										(2021)			58.52°	3 f ²
										(0004)			61.56°	4 f ²
										(2022)			69.06°	1 f ²
										(1014)			76.19°	1 f ²

のは、原子番号20~40の元素と考えてよいであろう。このような制限によって Kossel 法を利用できない場合、自己励起の特性X線を利用するのではなく、他元素の特性X線を使用する擬 Kossel 法 [4] [5] [6] [7] を用いて同じような解析ができる。

3. 実験装置

Kossel 線の発見は比較的古いですが、これまで結晶解析法としては、他の方法と比較してあまり広く用いられていない。その後、電子顕微鏡技術の発達によって、ひじょうに細い電子線ビームが安定して得られるようになり、X線マイクロアナライザーなどに応用されて微小領域の分析が行われるようになり、さらにこの技術をそのまま用いて、微小領域の結晶解析に Kossel 法が応用されるようになった。したがって、最近の Kossel 法の応用例では、X線マイクロアナライザーと同程度の微小領域の結晶解析が行われている。限界としては、5~10 μm 程度の結晶まで解析可能であろう。このため、金属材料の再結晶の初期段階の研究などに対して有効な研究手段となっている [8] [9]、これが最近 Kossel 法が結晶解析の手段として注目されるようになった理由である。

Kossel 法を微小領域の結晶解析に応用するためには、装置自体の研究 [10] [11] も重要である。短時間でコントラストのよい回折図形を記録する方法や、その後の解析に当て必要な記録の範囲や図形の大きさなどの僅かな改良によっても Kossel 法を有用な研究手段にすることができる。しかし、装置自体を変更することは困難であるため、ここでは、既製の装置を用いて、Kossel パターンを得ることとし、その装置で得られた Kossel パターンを解析するうえで生じる問題について考察することにした。

実験に用いた Kossel カメラは、島津 EMX-2 型 X線マイクロアナライザーに附属したもので反射型である。図2にその構造を示す。電子線ビームの発生および光学系の部分、さらに試料の保持装置は、X線マイクロアナライザーそのものである。したがって、試料は装置内で X、Y 方向の移動および回転が可能である。フィルムはカセットに入れて前室にセットし、

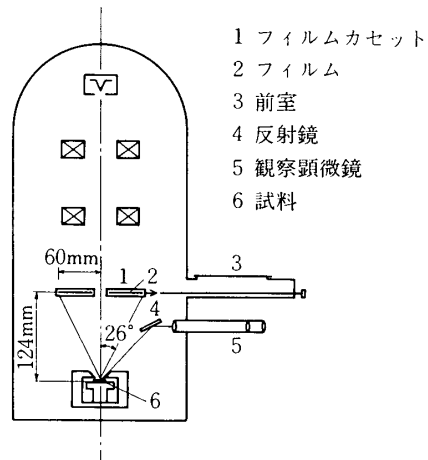


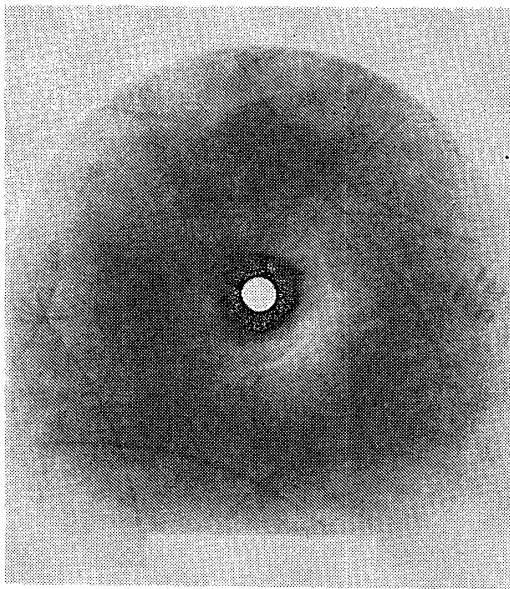
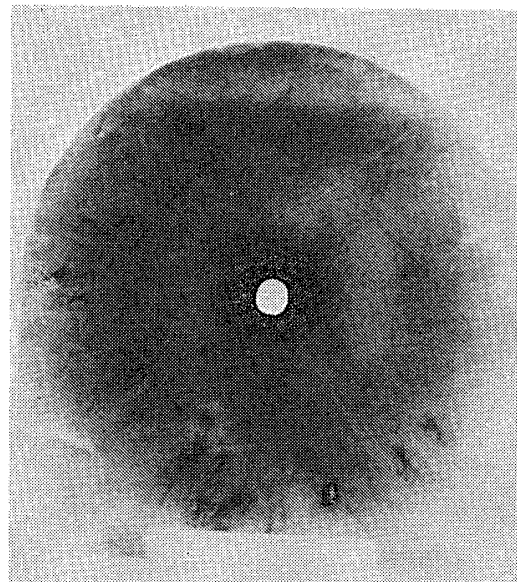
図2 Kossel カメラの構造.

排気後撮影位置に移動させ、露出後は再び前室に戻して外部に取出す。このため、1回の露出毎にフィルムを出し入れする必要がある。このカメラは試料—フィルム間距離 124 mm であり、フィルムは円と正方形の一部を組合せた形状をしているが、有効部分は円形と考えると、半径 60 mm である。したがって、有効角度範囲は、約 52° である。

実験条件は、加速電圧 20 ~ 30 kV, 試料電流 0.5 ~ 2 μ A, 露出時間 30 s ~ 5 min で、フィルムは Fuji X-ray film Rx を用いた。写真 1 および 2 に撮影した Kossel パターンの例を示す。

4. 解析方法

Kossel パターンから結晶方位を解析するには、フィルム上の回折線からその回折面の指数

写真1 Kossel パターン (試料 Fe, 25 kV, 0.80 μ A, 1 min)写真2 Kossel パターン (試料 Ti, 30 kV, 0.74 μ A, 3.5 min)

を決定すればよい。すなわち、Kossel線の指数づけを行うことが必要である。Kosselパターンの解析法は、各種の方法が提案されている[12][13][14][15][16]。これらの方法のうちで最も簡便で精度が高いのは、FerranおよびWoodによって提案された方法[16]であろう。これは、解析用のチャートをもつて計算によって作っておき、このチャートによって指数づけを行う方法である。

いま、図3(a)のように電子線ビームがフィルム面に垂直であるとして、円錐の頂点を原点とし、フィルム面に平行に x 軸、 y 軸をとり、ビーム方向を z 軸とすると、回折X線の円錐は、

$$x \cos \alpha + y \cos \beta + z \cos \gamma = \left(\frac{x^2 + y^2 + z^2}{1 + \tan^2 \phi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

$$\phi = \frac{\pi}{2} - \theta \quad (8)$$

と表せる。ここで、 ϕ は円錐の半頂角、 $\cos \alpha$ 、 $\cos \beta$ 、 $\cos \gamma$ は、円錐の軸の方向余弦である。結晶とフィルム間の距離を l とすると、(7)式は

$$x \cos \alpha + y \cos \beta + l \cos \gamma = \left(\frac{x^2 + y^2 + l^2}{1 + \tan^2 \phi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

となる。これはフィルム面上の回折線を表し、一般的には二次曲線である。したがって、Kossel法の解析は、この二次曲線から回折結晶面の指数をどのようにして決定するかということになる。

ここで、図3(a)は電子ビームの方向と回折線の円錐の軸が一般的な関係にある場合であるが、その特殊な場合として、図3(b)のように円錐の軸が xz 面に含まれる場合を考えると、

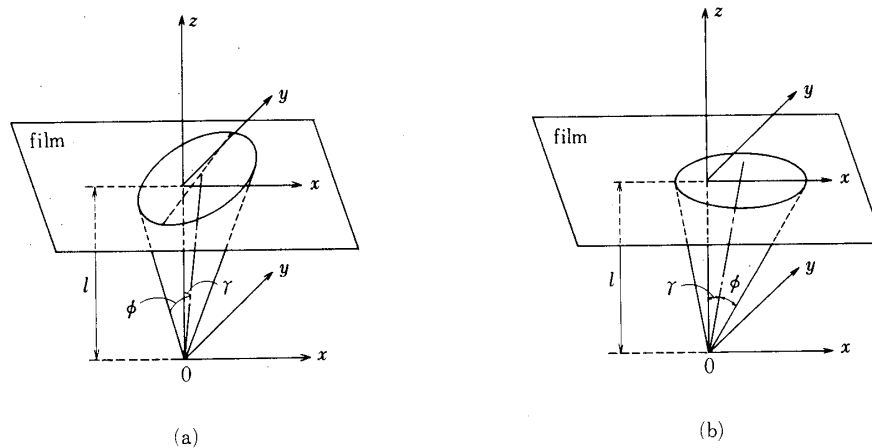


図3 チャート法による方位解析の原理.

$$\cos \beta = 0 \quad (10)$$

$$\alpha + \gamma = \frac{\pi}{2} \quad (11)$$

となる。したがって(9)式は、

$$y^2 = \frac{1}{\cos^2 \phi} \left\{ x \cos \left(\frac{\pi}{2} - \gamma \right) + l \cos \gamma \right\}^2 - (x^2 + l^2) \quad (12)$$

という簡単な形になる。この式は、フィルム上の Kossel 線の形状を表すが、 $\phi + \gamma < \frac{\pi}{2}$ のときは楕円、 $\phi + \gamma > \frac{\pi}{2}$ のときは双曲線となる。また、この式から l が既知であれば、任意の ϕ と γ の値に対して曲線の形を計算で求めることができる。この場合、 ϕ は Bragg の回折条件で決まる。一方 γ は、 z 軸に対する円錐軸の傾きを示すことになり、この値を細かい刻みにとれば実際に現れる Kossel 線にかなり正確に一致させることができる。

実際の場合、結晶とフィルム間の距離およびフィルムの大きさは装置によって一定であるので、フィルム上に記録できる Kossel パターンは、ある角度範囲 δ に限定される。

$$\delta = \tan^{-1} \frac{R}{l} \quad (13)$$

l : 結晶 - フィルム間の距離

R : フィルムの半径

したがって、 γ は回折線が δ の角度範囲に入るような値についてだけ計算すればよい。いずれにしても、この計算はそれほど難しいことではない。このようにして求めた曲線から解析用のチャートを作り、これをフィルム上の Kossel 線と重ね合せて、その指数を決定する。この方法をチャート法とよんでいる。

附図 1 ~ 4 に、Fe の Kossel パターン解析用チャートを示す。この例では、 γ は 2° おきにとってある。これは、一般に X 線ラウエ法の解析に用いられている Greninger チャートと同じ精度であるが、実際の Kossel 線は細い線として現れるため、X 線ラウエ法の spot の場合よりはチャートからの読取りが正確にできるので、最終的な精度ははるかによい。

図 4 に、このチャートの使用例を示す。その手順は、

- (1) フィルムとチャートを重ね合せて、回折線とチャートの曲線を一致させる。
- (2) 回折面の傾斜角 γ および試片の特定方向に対するチャートの回転角 ψ を読む。
- (3) ウルフのネットを用いて、 γ および ψ から回折面の極点をプロットする。

このような操作によって、普通 3 個以上の極点を求めれば、結晶の方位決定ができる。場合によっては、2 個の極点でも方位決定が可能であるが、精度よく方位決定を行うためには、3 個以上の極点を求めた方がよい。また、フィルムとチャートを重ね合せる際、各回折面に対するチャートの曲線は曲率が異なるので、指数づけは比較的容易に行える。

この(1)の操作は、最初に述べた円錐軸を xz 面に一致させることに対応する。このような簡単な操作で解析を単純化していることは、大変巧妙な方法というべきである。フィルム

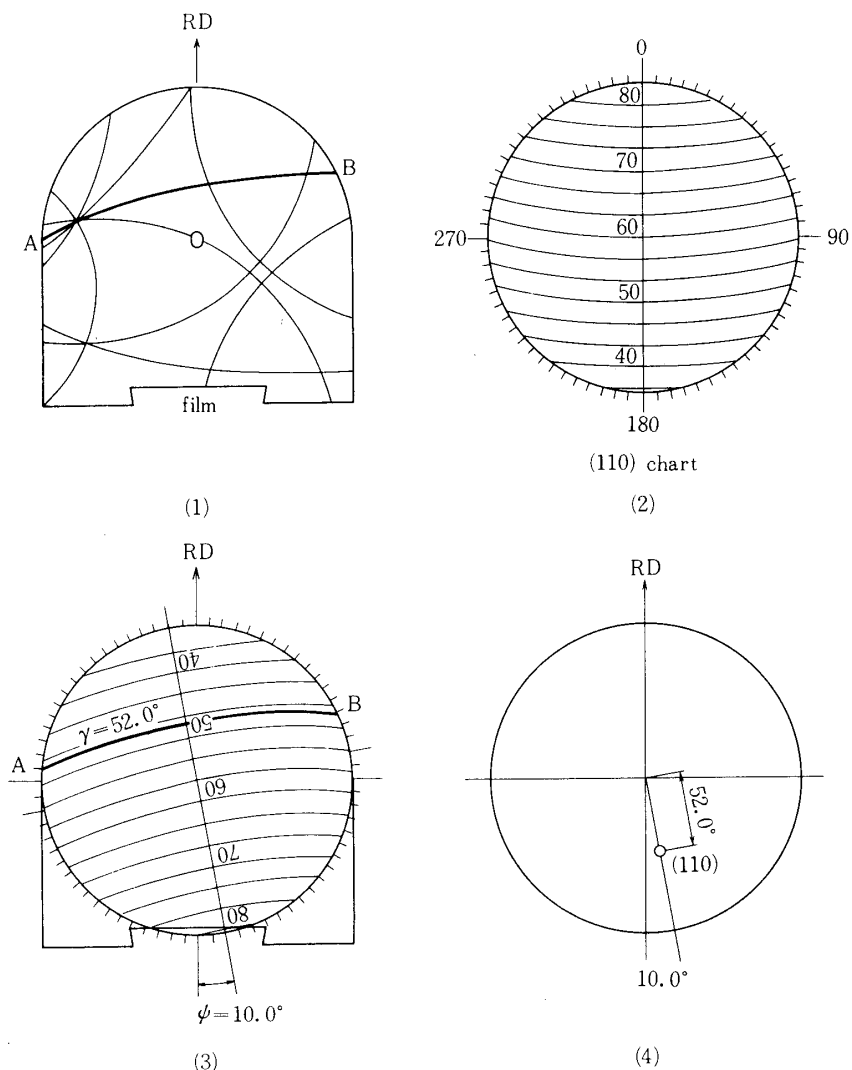


図4 Kossel パターン解析チャートの操作法.

上の回折曲線上の座標を読み取り、コンピューターによって一般的な二次曲線の式から指数を求める解析方法 [14] [15] もあるが、総合的な所要時間と労力を比較すると、このチャート法の方が有利である。

このような Kossel パターンの解析を行う場合、さらに解析を容易にする方法として、チャートから、あるいは、結晶方向既知の試料を使って、特定方位に対する標準パターンを幾つか作っておけば、最初に標準パターンと比較することによって、解析用チャートの選択が容易になり、解析の能率を上げることができる。特に回折線の数が多い場合はこの方法は有効である。

5. ま と め

Kossel パターンによる結晶方位の解析は、これまでに述べたように、金属材料の研究にひじょうに有効な方法である。しかし、試料の原子番号によって利用範囲が限られてくる。現在普通に用いられているような、X線マイクロアナライザーや走査電顕の附属装置あるいはそれをもとにして改造した装置を使用する限り、電子ビームの加速電圧が制限されるため、利用できる金属は、原子番号 Z が20~40のものに限られる。そのうちの主な金属は、表1にあげたものである。これらのなかでは、体心立方金属のFeは現われる回折線の数も適当であって、最も解析し易い金属といえる。これに対して面心立方金属は、いずれも回折線の数が多く、パターンが複雑になって解析が難しくなる。また、最密六方金属は、対称性が悪いので、構造因子の関係で実際の写真上に明瞭に現れる回折線の数が少なく、これも解析が難しい方である。Kossel法はまた、濃度の高い合金、特に原子番号が近い元素を含む合金の解析には不適當である。

原子番号による制限範囲を拡げるためには、高い加速電圧の得られる特殊な装置を用いるか、線源として他の元素の特性X線を利用する擬Kossel法を用いることが考えられる。擬Kossel法の場合、適当なX線源を用いることにより原子番号による制限はほとんどなくなる。しかし、X線ビームは細く絞ることが難しいので、微小領域の結晶方位解析に応用できるという、現在最も利用されているKossel法の特長が失われてしまう。これに関しては、測定しようとする試料の表面に他の物質の粉末を散布するとか、表面に薄い蒸着膜を作るなどの方法がある。しかし、粉末を使用する方法は、電子線ビームと同程度の大きさの粉末粒子を使用した場合、電子線ビームを粉末粒子に確実に当てることが難しいであろう。蒸着膜を使用する方法は、透過法の場合にはうまく利用できるが、反射法の場合には、X線源となるためには十分な厚さをもつが、測定試料の回折線の透過に対しては妨害とならないような、適当な厚さの膜を作ることが困難である。

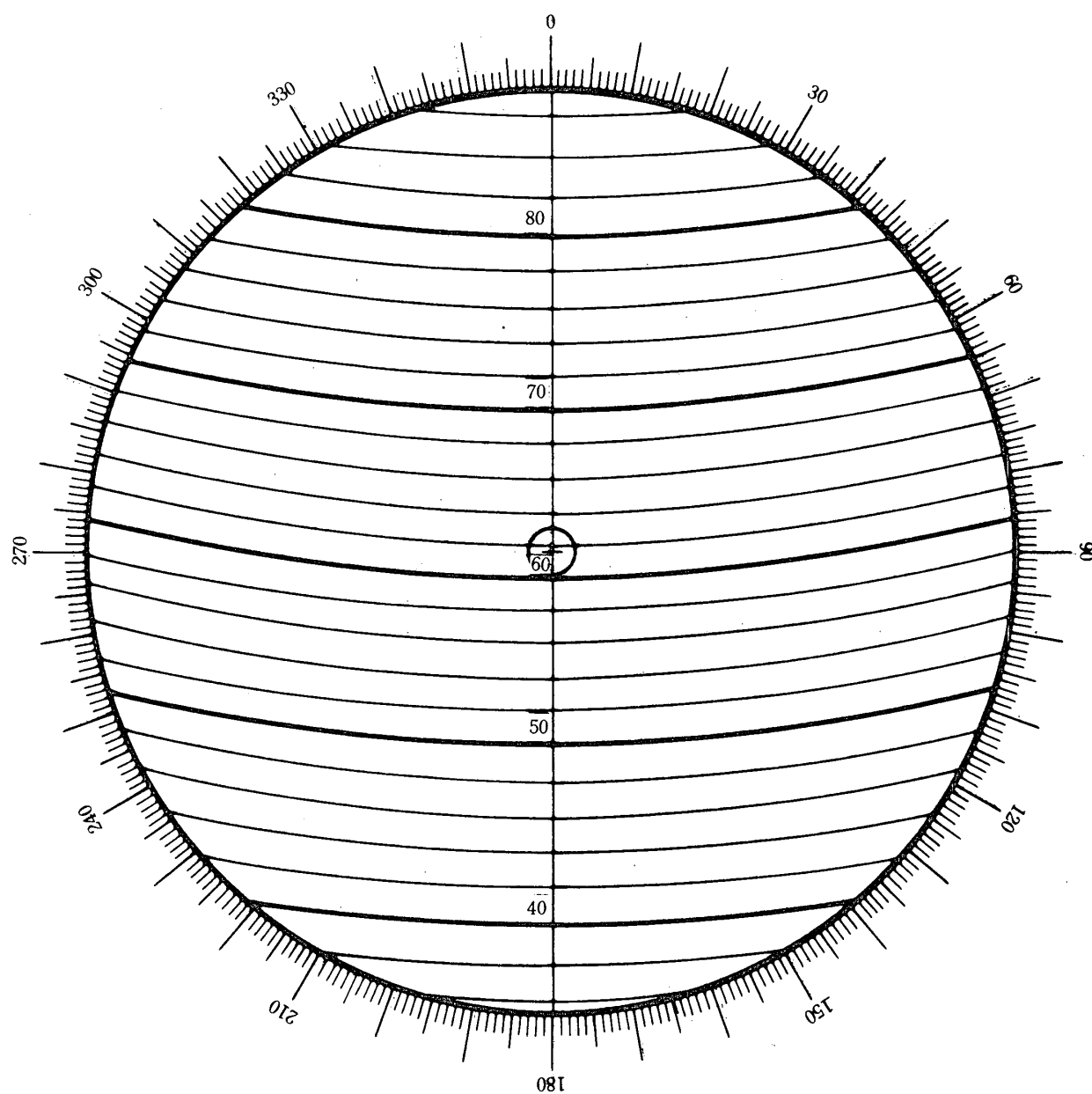
Kossel法の装置に関しては、透過型と反射型があるが、これはそれぞれ特長がある。透過型の場合は上に述べたように、擬Kossel法をうまく利用すれば、利用範囲がひじょうに広がる。しかし、試料を回折線が透過できる厚さにまで薄くする必要がある。反射型の場合は、そのような試料調製の手間は省けるが、バックグラウンドの反射が強く、弱い回折線は見分け難いことと、擬Kossel法を利用できないという欠点がある。

このように、Kossel法にはある制約を伴うが、その制約範囲内では、ひじょうに有用な研究手段である。特に細く絞った電子線ビームを用いて、微小結晶の個々の方位解析が行えるという点に特長があり、解析方法も比較的容易で精度の高い結果が得られる。

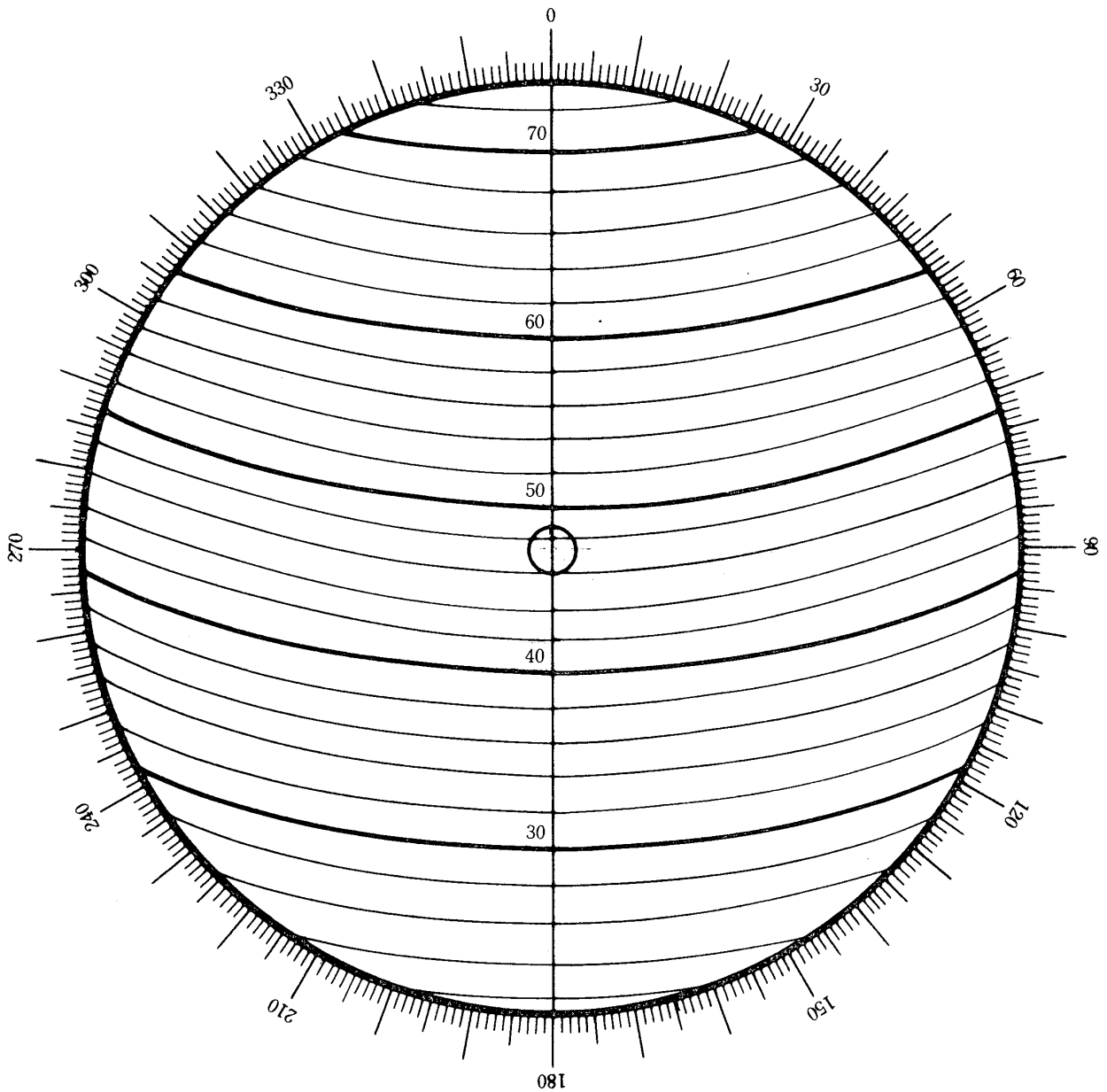
1981年1月7日 材料部

参 考 文 献

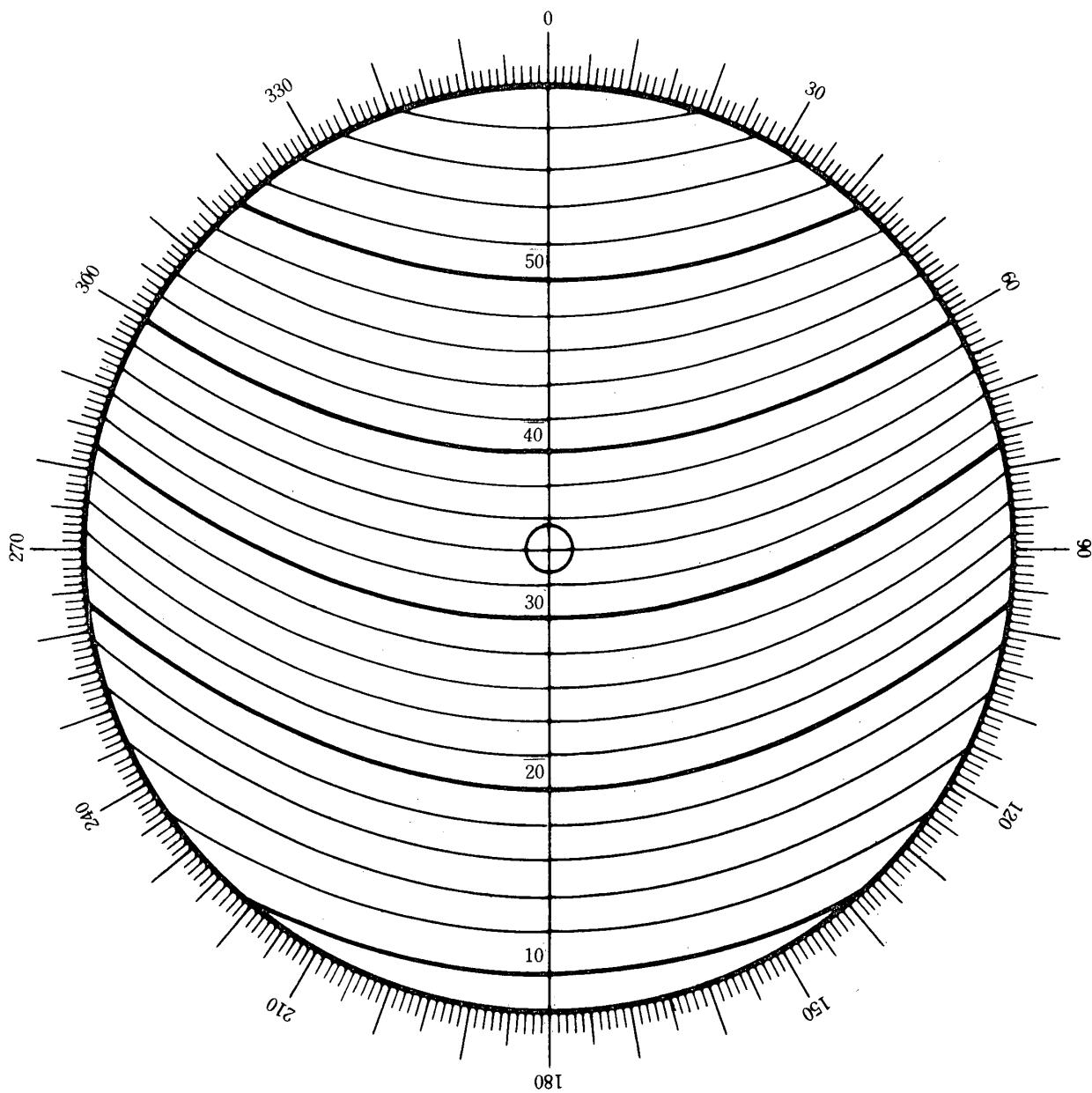
- [1] 岩崎, 井口, 嶋中, 藤元: 日本金属学会会報, **18** (1979), 632.
- [2] W. Kossel, H. Voges: *Ann. Phys.*, **25** (1936), 512.
- [3] *International Tables for X-ray Crystallography Vol. III*, The International Union of Crystallography, Kynoch Press, 1962, 59.
- [4] H. Seemann: *Ann. Phys.*, **7** (1930), 633.
- [5] T. Imura, S. Weissmann, J.J. Slade: *Acta Cryst.*, **15** (1962), 786.
- [6] T. Ellis, F. Nanni, A. Shrier, S. Weissmann, G.E. Padawer, N. Hosokawa: *J. Appl. Phys.*, **35** (1964), 3364.
- [7] 猪飼, 徳納: 日本金属学会誌, **41** (1977), 232.
- [8] Y. Inokuti, R.D. Doherty: *Texture of Crystalline Solids*, **2** (1977), 143.
- [9] Y. Inokuti, R.D. Doherty: *Acta Met.*, **26** (1978), 61.
- [10] F. Maurice, J. Philibert, R. Seguin, R. Tixier: *J. Appl. Cryst.*, **8** (1975), 287.
- [11] 井口, 清水, 嶋中: 川崎製鉄技報, **12** (1980), No. 2, 297.
- [12] E.T. Peters, R.E. Oglive: *Trans. AIME*, **233** (1965), 1, 89.
- [13] M. Bevis, N. Swindells: *Phys. Stat. Sol.*, **20** (1967), 197.
- [14] W.G. Morris: *J. Appl. Phys.*, **39** (1968), 1813.
- [15] R. Tixier, C. Wache: *J. Appl. Cryst.*, **3** (1970), 466.
- [16] G. Ferran, R.A. Wood: *J. Appl. Cryst.*, **3** (1970), 419.



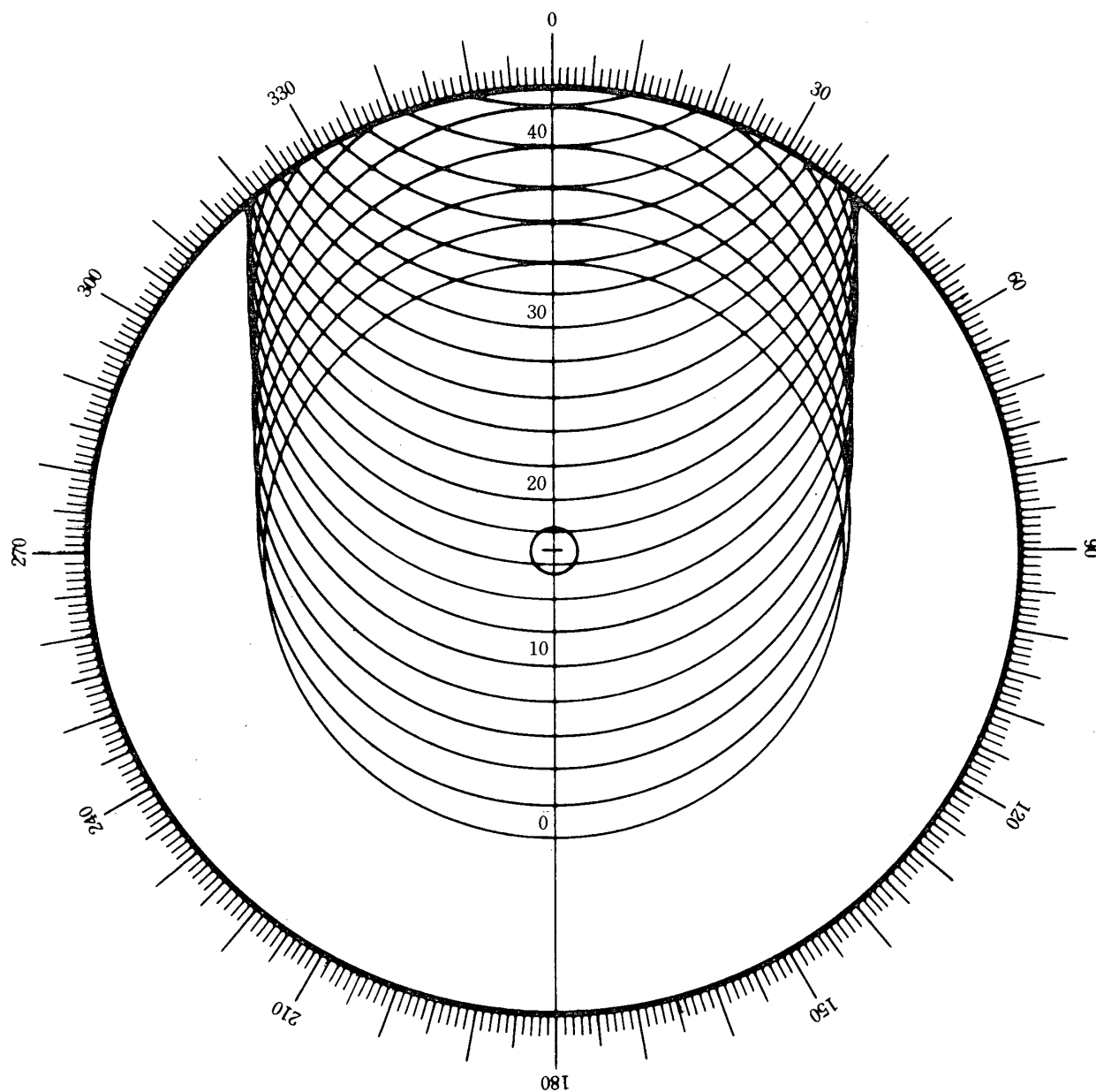
附 図 1 Kossel パターン解析チャート (Fe (110) 用). ($l = 124$ mm, $R = 60$ mm)



附 図 2 Kossel パターン解析チャート (Fe (200) 用). ($l = 124 \text{ mm}$, $R = 60 \text{ mm}$)



附 図 3 Kossel パターン解析チャート (Fe (211) 用). ($l = 124 \text{ mm}$, $R = 60 \text{ mm}$)



附 図 4 Kossel パターン解析チャート (Fe (220) 用). ($l = 124$ mm, $R = 60$ mm).