

© 1991 ISIJ

論 文

放射光動的トポグラフィ法の開発と二次再結晶
過程観察への応用川崎 宏一*・松尾 宗次*²・牛神 義行*³・河田 洋*⁴Development and Application of Synchrotron Radiation Dynamic
Topography for Observation of Secondary Recrystallization Process

Koichi KAWASAKI, Munetsugu MATSUO, Yoshiaki USHIGAMI and Hiroshi KAWATA

Synopsis:

White X-ray topography by synchrotron radiation provides a powerful means for dynamic imaging and mapping of structural inhomogeneities in bulk materials. "Synchrotron radiation dynamic micro topography method" has been developed by a combination of a high performance furnace and a direct type X-ray TV camera to white synchrotron radiation for the best use of the highly bright and parallel beam of synchrotron radiation source at the Photon Factory in the National Laboratory for High Energy Physics. The method has been applied to dynamic observation of rapidly progressing phenomena at high-temperatures such as the migration of secondary recrystallization fronts in grain-oriented silicon steel.

The migration of secondary recrystallization fronts is found not uniform in both time and location. Migrating fronts show a zigzag shape and move from protruding points preferentially. The migrating behavior shows the following three types: burst motion at a rate of 0.05 to 0.2 mm/s, gradual migration with 0.01 to 0.02 mm/s, and standstill state. The size of regions consumed by a front motion is constant and is as large as 0.2 to 1.0 mm in diameter. Dislocations are observed in the growing grains and subboundaries are formed by connection of migration fronts to surround retained areas.

Key words: synchrotron radiation; X-ray topography; dynamic observation; high-temperature; secondary recrystallization; grain-oriented silicon steel; subboundary.

1. 緒 言

超高輝度 X 線源である放射光を利用した最先端解析手法の開発と、その材料製造プロセスの動的解析への適用に鋭意取り組んでいるが、このような動的解析によれば以下に述べるように材料製造プロセスにおいて生起している現象の進行を直接把握し、メカニズム解明のための重要な知見を得ることが可能となる。

X 線回折を利用した動的解析は X 線像観察と X 線計数の二つの方法によってなされる。X 線像観察法は優れた特徴を有している。電磁鋼板の二次再結晶過程などの金属学的プロセスを直接像観察することによりプロセスにおいて生起している現象を把握し、豊富な可視情報により機構解明を行い、製品特性の改善のための研究指

針を見いだすことができる。一方 X 線計数法によれば相変態・析出・集合組織の定量的変化が動的に追跡可能であり構造・組織・結晶方位と製品特性の定量的対応を得るのに適している。本報では前者の X 線像観察として動的 X 線トポグラフィ法を取り上げる。

放射光は高輝度で、かつ白色光のままで高平行性を有し動的トポグラフィ法に適している。高エネルギー物理学研究所放射光実験施設において放射光白色 X 線ビームに高性能加熱炉と直接型 X 線テレビカメラを組み合わせた動的観察法「放射光動的トポグラフィ法」の開発と二次再結晶過程観察への応用について報告する。

2. 放射トポグラフィ法

放射光の発光点寸法の縮小化とともに白色光の平行性

昭和 62 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 3 月 26 日受付 (Received Mar. 26, 1991)

* 新日本製鉄(株)先端技術研究所 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*² 新日本製鉄(株)先端技術研究所 工博 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

*⁴ 高エネルギー物理学研究所 理博 (Photon Factory, KEK)

は向上しており現在高エネルギー物理学研究所放射光実験施設実験ステーション BL-15 B では垂直方向 2 s, 水平方向 8 s に達している. この高平行ビームは動的トポグラフィ法に極めて有利な状況を作りだしている. Fig. 1 に示すように板状の薄い (鉄ではおよそ 10~100 μm) 試料においては X 線回折ビームによる結晶上の位置とフィルムの位置の対応は良好で, 結晶粒の形状そのものがフィルムに投影される. すなわち結晶の組織情報はフィルム上に地形学的 (Topographic) に投影されフィルム上で組織情報を検出する. 発光点から 38 m 離れた BL-15 B ではフィルムを試料から 0.1 m においた場合にフィルム上での空間分解能は垂直方向 0.5 μm , 水平方向 2 μm という高レベルである. Fig. 1 は透過法の光学系を示すが, 反射法でも地形学的対応関係は同一である.

著者らは放射光による白色 X 線トポグラフィ法を電磁鋼板の二次再結晶粒の静的観察に適用した¹⁾. Photo. 1 は二次再結晶完了直後の Laue スポットを拡大観察した

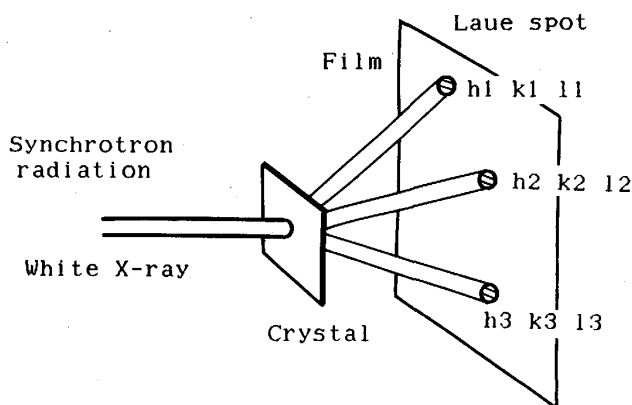
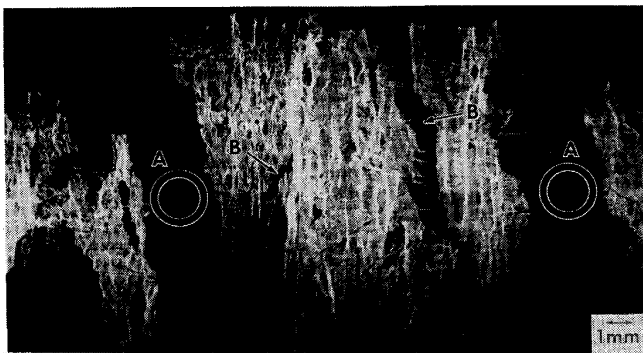


Fig. 1. A schematic representation of white X-ray topography by synchrotron radiation.



(A) Indicate small angle grain boundaries visible on the etched surface (B) Indicate subboundaries

Photo. 1. A white X-ray reflection topograph of grain-oriented silicon steel just after secondary recrystallization.

写真である. 運動学的 X 線トポグラフィ法像なので格子歪みの高い領域は X 線強度がより強くなる. 写真では X 線強度がより強い領域はより白く表される. 黒い部分は回折 X 線が検出されない領域である. まず小角度の結晶粒界, 副結晶粒界が観察される. 小角度の結晶粒界は角度の相違が 1 度のオーダーで肉眼でもエッチングによりかすかに認められる. 副結晶粒界は写真上では黒い帯として認められるが, エッチングによっても肉眼では認められない. 副結晶粒界内には一面に複雑な明るい模様が認められる. これは多数の転位による下部構造が存在するためと考えられる.

放射光はまた高輝度性という特徴も備えており上述した静的観察での露光時間は数秒という極めて短時間で可能である. 従って動的観察が可能となる. 放射光を用いた白色 X 線トポグラフィ法による粒成長過程の動的観察については数例の報告が見られる.

鉄系では TANNER らにより冷間圧延された Fe-3.5%Si 板の 1273 K での一次再結晶及び粒成長過程の動的観察の報告²⁾があるが, X 線フィルムを用い 2 min 間隔で 30 s 露出の撮影を行っているにすぎない. 観察可能な直径 1 mm 以上の粒の成長速度を調べ 5.5 $\mu\text{m}/\text{s}$ との値を得ている. また栗山³⁾は Al の加熱に伴う組織変化を観察している. 圧縮加工した Al 単結晶の 753 K での一次再結晶及び粒成長過程の動的観察を X 線テレビで追跡している. 先行して成長した結晶粒が食われる現象や遅れて出現した結晶が急激に成長する様子などが示されている. 以上の研究はマクロ的に結晶粒の変化を追跡したものである.

Al について GASTALDI ら⁴⁾は単結晶中に人為的に別の結晶を発生させ, 723~823 K で粒界移動過程を X 線テレビと微粒子乾板により詳細に検討した. 移動しつつある粒界面方位と粒界移動速度の関連を指摘し移動しつつある粒界の欠陥, 転位を観察している.

このように放射光は高温での動的観察に威力を発揮しているが, 二次再結晶についてはまだ研究されておらず, 正常粒成長などの緩慢な過程の観察が対象となっていた. 特に電磁鋼板の製造プロセスの中でも著しい結晶配向が生じ製品の品位を決定する二次再結晶過程は極めて重要なプロセスであるが, 二次再結晶は高温で急速に進行するためその動的観察は困難とみなされていた.

二次再結晶過程の機構に関しては依然としてブラックボックスで一次再結晶と同様に核配向説と配向成長説が対立している. 核配向説においてゴス方位核の優先的な形成が二次再結晶完了時のゴス方位粒の優位の決定要因であるとされるが, ゴス方位核の形成過程については粒

の合体により生じるという説が有力である。配向成長説では核形成過程では方位選択がなされず、成長速度の速い方位の粒が最終的に優位を占めるとされるが、Coincidence boundary モデルに基づいた説明などがなされている⁵⁾⁶⁾。この論争の解決のためには二次再結晶過程の同一視野での実時間で直接連続観察が必要とされる。本研究では放射光動的トポグラフィ法の開発と二次再結晶過程の観察への応用について報告するが、まず粒成長過程について観察する。今後核生成過程の観察へと進む予定である。

放射光動的トポグラフィ法の手法として前述の文献の手法を検討した。検出器としてはフィルム（または乾板）と X 線テレビが使用されているが、X 線テレビは分解能が低く専ら粒寸法の観察に利用されている。高分解能化に伴う単位面積当たりのフォトン数の減少が生じた高温では原子熱振動に伴う回折強度の低下が生じるため検出器の高感度化が要求される。また加熱炉も高温に耐えかつ速い現象に対応するための高加熱速度可能な構造ではない。以下に高性能加熱炉と高分解能・高感度 X 線テレビを用い「二次再結晶の界面移動」のような高温での速い現象を高倍率で（例えば 1273 K、数分、30 倍）動的観察できる手法開発について述べる。

3. 実験方法

3.1 放射光動的顕微トポグラフィ法

高エネルギー物理学研究所放射光実験施設の実験ステーション No. 15 B において手法検討を行った⁷⁾⁸⁾。Fig. 2 に実験系の模式図を示す。放射光蓄積リングでの電子の加速エネルギーは 2.5 GeV で電流は時間とともに減少していくが 150~80 mA で実験を行った。分岐ビームライン系でのベリリウム窓計 0.9 mm 厚を透過した連続スペクトル放射光（白色 X 線）を線源として用いた。発光点から 38 m の当実験ステーションでは垂直

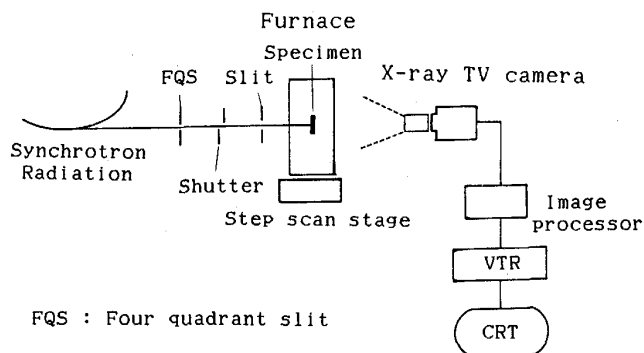


Fig. 2. A schematic diagram of the whole experimental system.

方向 6 mm、水平方向 50 mm の矩形の平行ビームが得られるが、円形のスリットにより直径 6 mm に制限し試料に入射させた。バックグランド低減のため 4 象限スリット (FQS) および、円形スリット~加熱炉間において照射筒を使用した。実験ステーション No. 15 B に設置されている高速 X 線トポグラフィ装置⁹⁾ および直接型 X 線 TV カメラ（高分解能サチコン方式）¹⁰⁾ に新たに開発した高性能加熱炉を組み合わせて高倍率（30 倍）で 1 個のラウエスポットを拡大して組織の変化を動的に観察する「放射光動的顕微トポグラフィ法」を研究開発した。当手法は放射光ビームの高輝度性、白色性および平行性という特徴をよく生かした手法で、粒の形状、寸法の変化を動的に実時間で観察できる。本法により約 1273 K に白熱された電磁鋼板の二次再結晶界面移動過程の透過法による動的観察を行った。

高速 X 線トポグラフィ装置は大型の水平ゴニオメーターで、加熱炉が搭載可能かつ水平方向に平行移動および傾動できる遠隔移動機構を有する大型のゴニオメーターヘッドと、X 線テレビカメラをゴニオメーター中心に向け保持しかつカメラの角度および距離を遠隔移動させる機構を有する大型のゴニオメーターアークからなる。直接型 X 線 TV カメラは X 線信号を直接電子信号に変換し空間分解能 8 μm という高い分解能を有し、また電子回路により像の拡大を可能としている。画像信号をイメージプロセッサによりオンラインで画像強調処理し CRT で監視しながら U-matic ビデオテープに録画した。

Fig. 3 に加熱炉、X 線光学系の模式図を示す。透過法用の高性能加熱炉は X 線透過に伴う減衰を低く抑えながら、1473 K までの高温での加熱保持が可能で、かつ 1273 K で直径 20 mm の領域中で温度精度 ± 5 K と

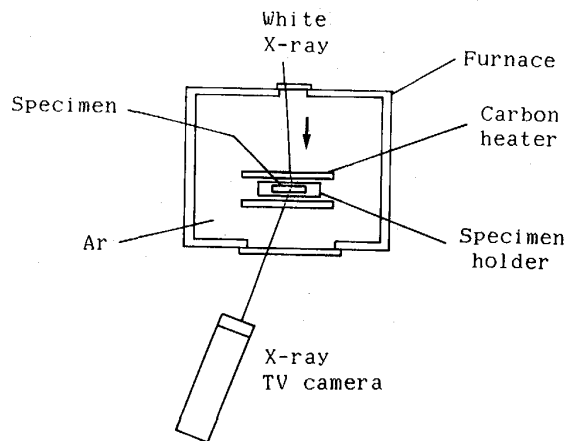


Fig. 3. A schematic diagram of the high performance furnace and the TV camera.

いう高い均熱性を有している。また加熱速度も 2 K/s max と大きく、試料温度のプログラム温度制御が可能である。

試料の保持方式などの加熱方式の研究も行った。一例をあげると X 線の透過性の良いカーボンヒーターを使用するため試料への浸炭の恐れがあり、また加熱による試料の微妙な変形に伴う回折スポットのドリフトが高倍率での観察を妨げる。この両問題の解決のため試料ホルダーの検討を重ね薄いセラミックス板で強くはさむ方式とした。また雰囲気ガスは He, Ar, N_2 などを検討したが Ar を採用した。この理由は試料と反応せずかつ熱伝達率が低く試料の均熱性を改善する点で優っているためである。

3.2 試料

板厚 0.2 mm の高磁束密度一方向性電磁鋼脱炭焼鈍板を、温度勾配下箱焼鈍において加熱途中で脱炉・冷却し二次再結晶界面を凍結した。当該板より二次再結晶粒を切り出し実験用試料とした。X 線像のコントラストが良好でかつ原板と同様に二次再結晶界面移動を生じる板厚 0.1 mm まで片面を化学研磨により除去した試料を用いた。結晶粒の結晶方位はほぼゴス方位 ($(110)[001]$ 方位) であった。

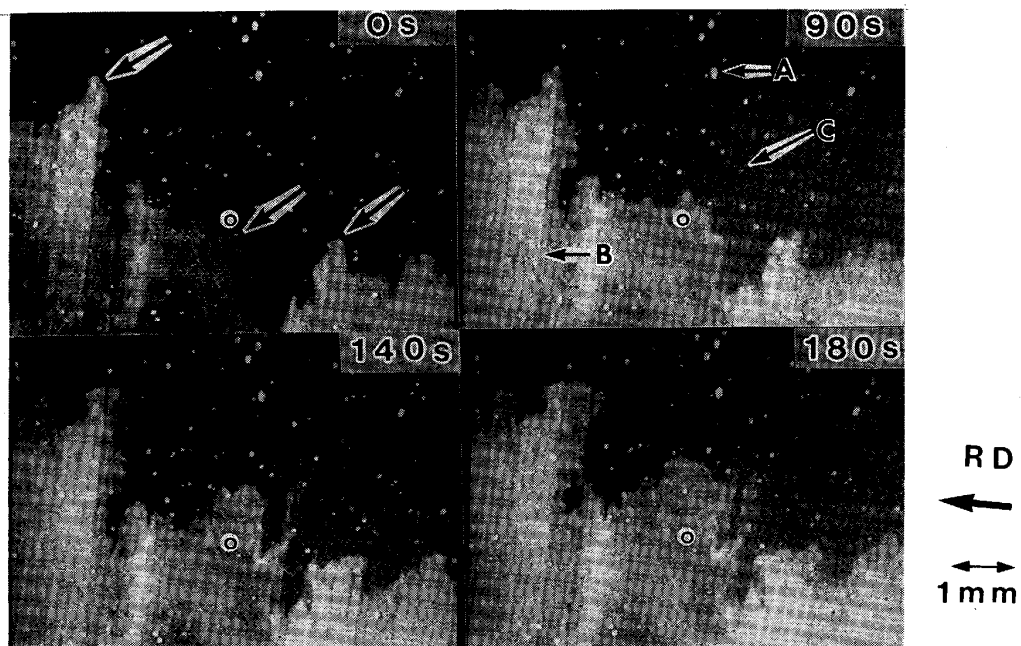
3.3 加熱実験

試料を前述した加熱炉中の試料台にセットし Ar 雰囲気中で 50 K/min で再加熱し $1273\text{ K} \sim 1373\text{ K}$ で定温保持し、二次再結晶界面が移動を再開後継続して移動する過程をオンラインで観察しながらビデオに録画した。入射 X 線と試料面法線のなす角度 θ (ブラッグ角) は $4 \sim 10^\circ$ 、TV カメラの角度は 2θ とし 110 透過スポットを 30 倍に拡大して観察した。 θ , 2θ は回折スポットの輝度が最大になるように調整した。 α 鉄 110 透過スポットの観察波長は $\lambda = 0.3 \sim 0.7$ オングストロームで、試料の μt は板厚 0.1 mm ではほぼ $0.3 \sim 2.8$ である。

4. 実験結果

二次再結晶界面の移動挙動をビデオに収録したが、ビデオを再生し代表的画面を写真撮影した。Photo. 2 に 1273 K での移動挙動を示す。

まず最初に生起する現象とは無関係な外乱像について説明する。移動開始後 90 s の画面上部に矢印 A で示したような多数の白色のスポットが見られるがこれは X 線 TV カメラの撮像膜の保護窓の欠陥である。また矢印 B で示したほぼ上下方向に走る直線が数本見られるがこれはヒーターのスリットの影である。また水平な線状の模様は加熱用の交流磁場による像の乱れである。な

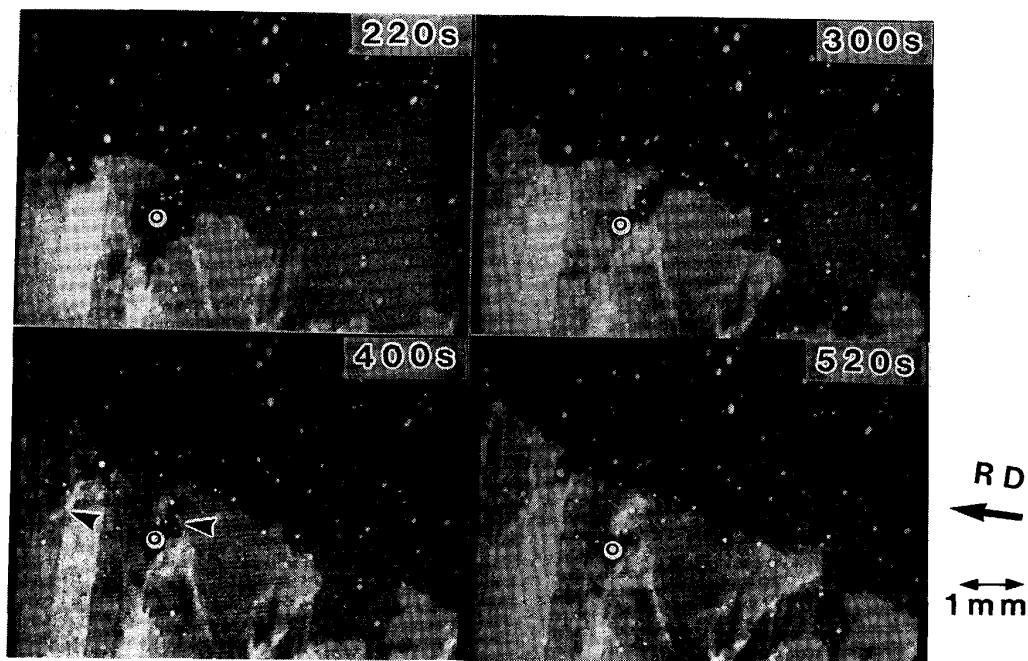


The time indicates the lapse of time after restart of migration of the quenched front. Circles indicate the same positions on the specimen.

Photo. 2. X-ray TV images of a Laue spot of a growing secondary recrystallization grain at 1273 K , showing discontinuous and inhomogeneous migration.

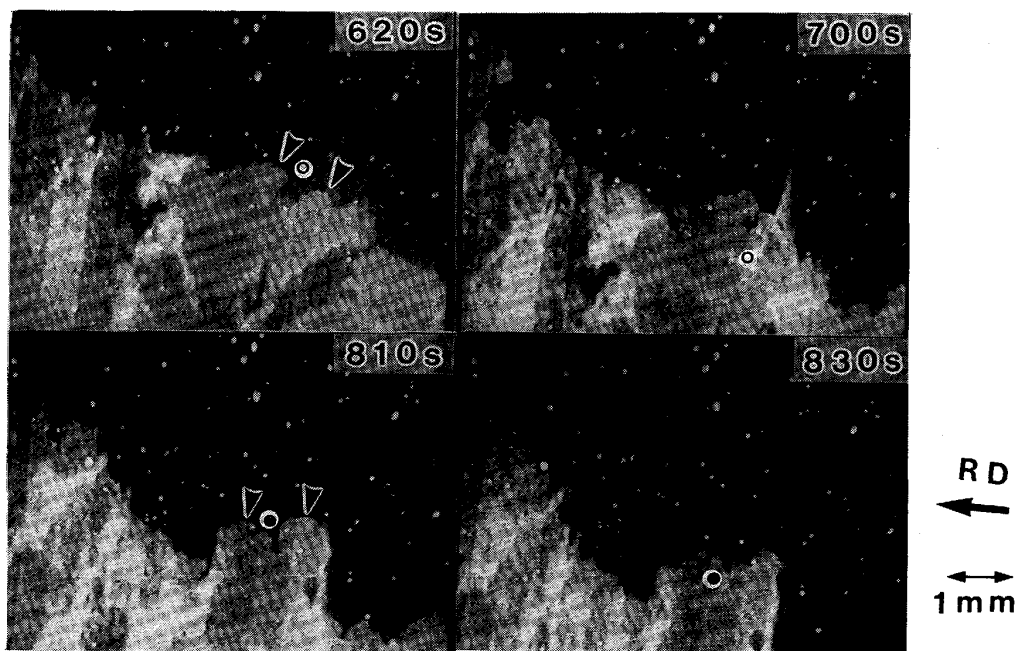
お黒く明度の低い領域の中には矢印 C で示したような薄いスポットが多数認められるが、これらはすべて一次再結晶粒から生じた回折スポットである。

移動開始後 0 s の画面で白く明度の高い領域が二次再結晶粒の領域である。黒く明度の低い領域との境界が二次再結晶粒が成長に伴って移動する界面である。界面の



The time indicates the lapse of time after restart of migration of the quenched front. Circles indicate the same positions on the specimen.

Photo. 3. X-ray TV images of a Laue spot of a growing secondary recrystallization grain at 1273 K, showing formation process of subboundaries.



The time indicates the lapse of time after restart of migration of the quenched front. Open and solid circles indicate the same positions on the specimen.

Photo. 4. X-ray TV images of a Laue spot of a growing secondary recrystallization grain at 1373 K, showing burst migration.

うち矢印で示したような突出した位置から優先的に移動を再開する。逆に凹部は移動再開が遅れる。90~180 sの画面で移動の様子が明瞭に認められる。画面中の円のマークは試料上の同一位置を示す。移動中も界面の突出した位置から優先的に移動していく。Photo. 1と同様に二次再結晶完了直後の粒内には強い歪みが存在することが示されている。

Photo. 3にやはり1273 Kにおける移動開始後220~520 sでの移動挙動を示す。二次再結晶界面の移動に伴い副結晶粒界の生成する過程が動的に示されている。400 sの画面で副結晶粒界を三角印でマークした。円のマークは試料上の同一位置を示すが、副結晶粒界が生成する位置を示した。局部的に突出して成長する界面が互いに接して未侵食領域を取り囲み、侵食を完成しながら、新たな副結晶粒界を形成していく。

Photo. 4は1273 Kでの移動挙動の例であるが、高速の爆発的移動が観察された。700 s, 830 sでは前画面より像が下方にシフトしているが、これは移動する界面を追尾するためにTVカメラを上方に移動させたためである。白丸および黒丸の円のマークはそれぞれ試料上の同一位置を示す。620 sおよび810 sの画面で三角印でマークした位置で高速の爆発的移動が観察されているが、界面移動によって侵食される領域の大きさは一定で、0.5~1.0 mmである。

5. 考 察

5.1 移動速度

Fig. 4に1273 Kでの徐加熱開始後0~5 min (0~300 s)の二次再結晶界面位置の時間変化を等時間線で表示する。これらはPhoto. 2, 3と対応している。Fig. 4のA~Dなる特定ライン上での界面位置の時間変化を

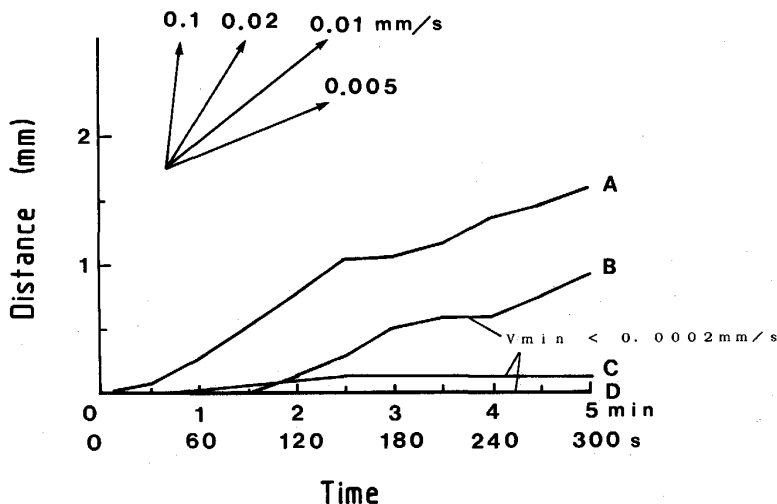


Fig. 5. Changes of migration distance of fronts at 1273 K on lines A~D in Fig. 4.

Fig. 5に示す。勾配は成長速度を表す。A, Bでは時間的に停滞、定常的移動の時期があるが、Cではほとんど停滞しており、Dでは完全に停滞している。

同様にFig. 6に1273 Kでの除加熱開始後12~14.5 min (720~840 s)の二次再結晶界面位置の時間変化を示す。これはPhoto. 4と対応している。Fig. 6のEなる特定ライン上での界面位置の時間変化をFig. 7に示す。Eでは停滞、定常的移動、ほぼ0.1 mm/sの爆発的移動の3種類の典型的挙動がすべて認められた。

以上の観察を通じて二次再結晶界面の移動挙動が位置的に不均一、時間的に不連続であることを認めた。時間的には停滞、定常的移動、爆発的移動の3種類の典型的移動挙動が認められた。

Photo. 4での爆発的移動の領域の大きさは一定で0.5~1.0 mmの大きさを単位として生じる。Photo. 1,

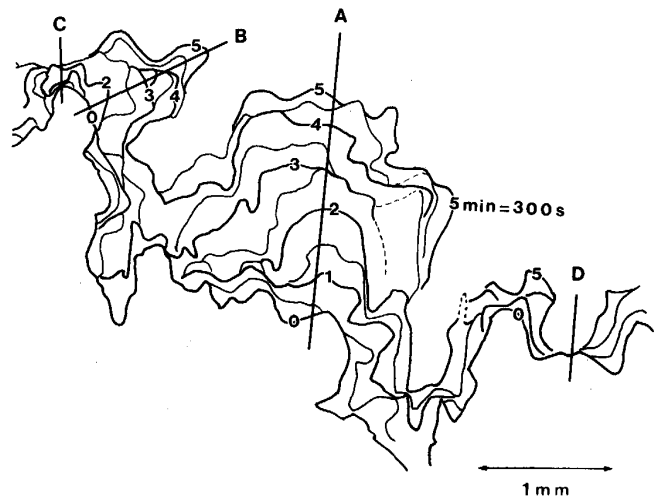


Fig. 4. Isochronal contours of migration fronts at 1273 K made by X-ray TV images of Photo. 2 and 3.

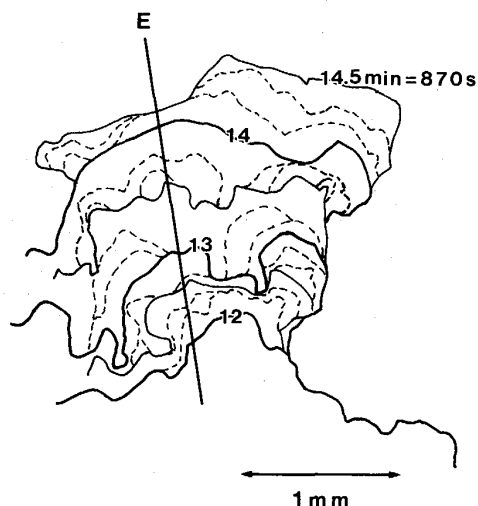


Fig. 6. Isochronal contours of migration fronts at 1373 K made by X-ray TV images of Photo. 4.

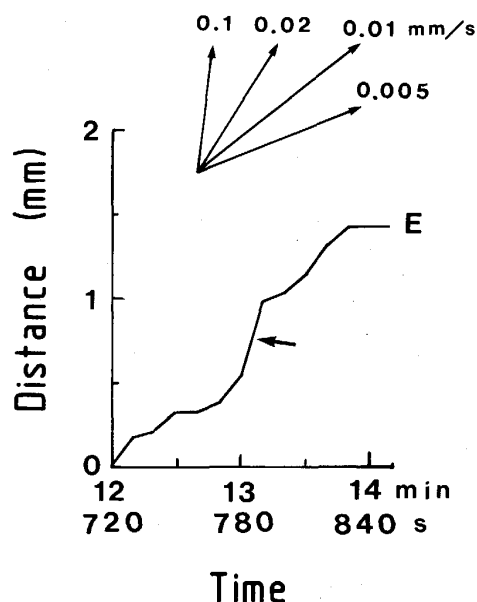


Fig. 7. Changes of migration distance of fronts on a line E in Fig. 6.

2 を含めて検討すると爆発的移動などの局所的成長は 0.2~1.0 mm の大きさを単位として生じることが認められる。

5.2 不均一移動挙動の支配因子

二次再結晶界面の移動挙動が不均一かつ不連続であることは一次再結晶組織の不均一性によるものと考えられるが、その支配因子については結晶方位、粒径、析出物、固溶原子の 4 項目が挙げられる。

粒径は二次再結晶の駆動力であり、析出物は二次再結晶の阻止力である。結晶方位は移動度を増大させ、固溶原子は減少させる。析出物は加熱前後ともに二次再結晶

界面の前後で差がなく均一に分布しており、また固溶原子も低レベルで分布に差がないものと考えられる。結晶方位、粒径に関し二次再結晶界面の先行、遅滞部位に探索した直径 0.5~1 mm の一次再結晶領域での局所正極点図を測定したところ、放射光とイメージングプレートを用いた測定により遅滞部位では粒径が大きいとの探索的結果を得た。粒径および（または）結晶方位が異なる不均一性が一次再結晶組織中に存在し、そのため二次再結晶界面の移動挙動が不均一かつ不連続となるものと推定される。

5.3 界面移動と格子欠陥

本研究では二次再結晶界面の移動過程の動的観察を行った。二次再結晶界面の移動挙動が不均一かつ不連続であるとともに新たな副結晶境界を形成しながら移動していくことが明らかとなった。また二次再結晶完了直後の粒内には強い歪みが存在することが示され、多数の転位が存在するものと考えられる。このように二次再結晶の進行は多数の転位および副結晶粒界との相互作用を伴いながら行われる。二次再結晶界面の移動挙動は単純な原子の変位のみの Coincidence boundary モデルでは不十分であり、格子欠陥との強い相互作用を考慮する必要があるものと考えられる。今後核生成過程の直接観察へと進み核生成時間の観察を通じ核配向説と配向成長説の妥当性を明らかにしていきたい。

6. ま と め

放射光の高輝度性と高平行性を利用し高エネルギー放射光実験施設において白色 X 線ビームに高性能加熱炉と直接型 X 線テレビカメラを組み合わせた「放射光動的顕微トポグラフ法」を開発し、一方向性電磁鋼板の二次再結晶界面移動過程の直接観察に応用した。

(1)凍結した二次再結晶粒界面の移動再開後の動的観察により二次再結晶界面の移動挙動が移動再開時および移動中において位置的に不均一、時間的に不連続であることを認めた。移動中の界面はジグザグで凹凸が多く、界面の突出部から優先的に移動する。

(2)次の 3 種類の典型的移動挙動が認められる。

- 1)移動速度 0.05~0.2 mm/s の爆発的移動
- 2)移動速度 0.01~0.02 mm/s の定常的移動
- 3)停滞

(3)界面移動によって侵食される領域の大きさは一定で、0.2~1.0 mm である。

(4)二次再結晶界面移動は副結晶粒界の成長を伴う。局所的に突出して成長する界面は互いに接して未侵食領域を取り囲み、侵食を完成しながら、新たな副結晶粒界

を形成していく。

(5) 多数の転位が界面移動後の二次再結晶粒内に残存する。

文 献

- 1) K. KAWASAKI, M. OKAMOTO and M. MATSUO : Photon Factory Activity Report #3 (1984/1985), p. 252
- 2) I. B. MACCORMACK and B. K. TANNER: J. Appl. Cryst., 11 (1978), p. 40
- 3) W. J. BOETTINGER, H. E. BURDETTE and M. KURIYAMA: Applications of X-Ray Topographic Methods to Materials Science (1984), p. 283 [Plenum]
- 4) J. GASTALDI and C. JOURDAN: Phil. Mag., A50 (1984), p. 309
- 5) 武智 弘, 川崎宏一: 集合組織 (長嶋晋一編著) (1984), p. 144 [丸善]
- 6) M. MATSUO: ISIJ Int., 29 (1989), p. 809
- 7) K. KAWASAKI, M. MATSUO and Y. USHIGAMI: Photon Factory Activity Report #4 (1986), p. 323
- 8) 川崎宏一, 松尾宗次, 岡本正幸, 牛神義行: 鉄と鋼, 73 (1987), S522
- 9) S. SUZUKI, M. ANDO, K. HAYAKAWA, O. NITTONO, H. HASHIZUME, S. KISHINO and K. KOHRA: Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res., 227 (1984), p. 584
- 10) 千川純一, 佐藤史郎, 河村達郎, 山下 孝, 後藤直宏: 日本結晶学会誌, 24 (1982), p. 295