

技術解説

実験室系コーンビームX線CT法の金属材料研究への適用

Application of Laboratory Based Cone Beam X-ray CT Techniques to the Metallurgical Study

西 浦 智 博* 米 村 光 治
Tomohiro NISHIURA Mitsuharu YONEMURA

抄 録

X線断層撮影法(Computed Tomography:CT)法は物体の内部構造の非破壊可視化技術の一つである。汎用X線CT装置においてもX線源や検出器などの主要構成部品の性能向上によって分解能が向上し、画像再構成処理の高速化や3次元描画技術の簡易化によって物体の3次元形状解析が容易になっている。金属材料への適用例として、サブ μm の分解能を持つ汎用X線CT装置を用いて、高Crフェライト鋼のクリープボイドの3次元解析とNi基モデル合金のクリープボイドと析出相の測定について紹介した。

Abstract

X-ray computed tomography (CT) is one of the nondestructive visualizing methods which can be observed cross-sections of a physical object without destroying the original object. The spatial resolution of the conventional CT equipment has been enhanced remarkably by improving performance of X-ray source and detector which are primary components of a CT scanner. Three dimensional (3D) configuration analysis for the various materials is facilitated by improving the image reconstruction processing speed and easily displaying of 3D shapes. As examples of the laboratory based X-ray CT application to steel & alloy, the 3D analysis of creep voids in the high chromium ferritic steel and precipitates in Ni based model alloy are described. The laboratory based X-ray CT is also powerful technique for the 3D microstructure analysis.

1. はじめに

自動車、船舶や橋梁など社会インフラ構造物に多用される金属材料の機械的性質や劣化機構は、ミクロ組織¹⁾とその変化に密接に関連する。強度、延性そして靱性など優れた機能や性質を素材に付与するには、ミクロ組織を構成する結晶構造、格子欠陥、結晶粒径、第2相の形状や体積分率及びそれらの方位関係や分布状態の制御が重要である。これらの材料因子はnmから μm スケールの階層的構造を持つため、材料組織評価には様々な観察技術、定量化技術が適用されている。

実用材料の部材サイズは、mmからmスケールであるため金属組織の不均一性がしばしば課題となり、長期間、過酷な環境下で使用される構造材料や機能材料では、ミクロ組織の変化や材料内部のき裂の発生、進展が生じる。そのため、信頼性、安全性の観点から変形や破壊などの機構や現象の解明が重要であり、複雑な内部組織を観測するツールとして3次元(3 dimension:3D)の組織形態や析出物分

布などの空間的様相の解析手法として3D測定・可視化技術が注目されている。

材料の3D組織解析技術としては、表面研磨や集束イオンビーム(Focused Ion Beam:FIB)微細加工などによる試料表面の除去と光学顕微鏡や電子顕微鏡での測定、観察を繰り返し、観察面の法線方向に複数の2次元像を取得し、再構成するシリアルセクションング(serial sectioning)法がある²⁾。例えば、3次元アトムプローブ(3 Dimensional Atom Probe:3DAP)法は、針状試料の微小領域で構成元素の空間位置を原子分解能で3次元可視化する³⁾。また、転位などの格子欠陥をnmの分解能で観察でき局所結晶方位情報の抽出にも優れた透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope:TEM)で、試料を2方向から撮影した画像を専用のグラスやステレオモニターを使って観察するステレオ観察⁴⁾や3Dトモグラフィによる可視化技術も開発されている^{5,6)}。

しかしながら、上述の破壊的観察・分析手法の場合は観察面法線方向の像分解能の制限や、微小試料の採取に工

* 先端技術研究所 基盤メタラジー研究部 主任研究員 博士(工学) 兵庫県尼崎市扶桑町 1-8 〒660-0891

夫が必要という課題がある。また、TEM を用いた非破壊的観察は、電子線の物質透過能が小さいために、試料サイズが制限されるという課題もある。一方、電子線に比べ高い透過能を有する X 線をプローブとした非破壊観察技術は、これらの課題あるいは観察スケールを補完可能な 3D イメージング技術の一つであり、複雑なバルク組織の観察に優れた唯一の手法である。

X 線断層撮影 (Computed Tomography : CT) 装置⁸⁻¹⁰⁾は、被写体を多方向から撮影して得た投影データ (吸収体透過後の X 線強度) から、被写体の断面を計算で再構成 (復元) する原理に基づく。本装置は英国 EMI 社から 1970 年代初めに製品化されて以来、医療分野を中心に発展し、今日では医療現場において一般的な画像診断技術である^{9,10)}。産業分野では、非破壊検査である利点を生かして、製品中の欠陥検出に適用されてきた。金属材料は人体組織に比べ X 線吸収係数が大きく透過しにくい。そのため、 μm スケールの材料組織観察は、主に大型放射光施設で実施され、その場観察も試みられている^{8,11)}。

近年、X 線光源サイズの極小化や検出器性能などの技術進歩により、白色 X 線源でサブ μm の空間分解能を持つ実験室系 CT 装置が市販されている^{8,9)}。施設利用制約のない実験室系装置の高分解能化により、汎用の X 線 CT 技術は材料研究においてますます効果的な実験手法になると考えられる。本稿では、サブ μm の空間分解能を持つ最先端の実験室系白色コーンビーム X 線 CT 装置を用いた金属材料への適用例として、高 Cr フェライト鋼クリープ破断材のクリープボイドの 3D 解析結果と Ni 基モデル合金のクリープ試験材のボイド及び析出相を観測した結果を紹介する。

2. X線をプローブとした3次元イメージング技術

X 線イメージングは、物質による X 線の吸収や屈折による投影像の X 線強度分布や回折図形を利用する。一般的な X 線 CT 法は、物質の X 線吸収係数差に起因するコントラストを利用して、複数の方向から撮影した透過像から逆投影処理する。そして各断層像を復元して 3 次元データを構築する。

X 線の物体中の屈折率は 1 に近く極めて小さいが屈折現象が生じる。特に、硬 X 線の領域では位相差の効果が大きく、高分子や炭素繊維などの軽元素で構成される物体や X 線吸収係数の差ではコントラストがつきにくい被写体の場合、位相コントラスト像を利用するイメージング技術¹²⁾もある。また、照射 X 線として高輝度、単色、コヒーレントな放射光を用いた場合、 $1\mu\text{m}$ 程度の分解能のマクロ CT 法、X 線光学素子を用いて X 線ビームを集光して被写体に照射し、検出器上に拡大結像することにより、数 100nm の分解能を得る結像型ナノ CT 法も開発されている^{13,14)}。

多結晶材料の表面の 2 次元結晶方位測定技術としては、

電子線後方散乱 (Electron Back Scatter Diffraction : EBSD) の回折図形解析による結晶方位同定が広く行われている。一方、試料透過能の高い X 線を用いた多結晶材料内部の 3D 結晶方位マップを得る手法として、Three dimensional X-ray diffraction microscopy (3DXRD)^{8,15)} と呼ばれる手法がある。これは、線形状の単色 X 線ビームを mm サイズの試料に照射し、試料を回転させながら回折図形を 2 次元検出器で記録して、試料位置を変えて測定を繰り返すことにより、3D 結晶方位マップを得る。Diffraction contrast tomography (DCT)¹⁶⁾ と呼ばれる手法は、一般的な X 線吸収コントラスト CT に加えて、結晶粒が回折条件を満たす時の位置、吸収コントラストの変化の情報を利用して、結晶粒の 3D 形状を可視化する。

Differential aperture X-ray microscopy (DAXM) 法¹⁷⁾ と呼ばれる手法は、単色または白色 X 線を Kirkpatrick-Baez 型反射鏡で集光して、サブ μm のビーム径を試料に照射する。2 次元検出器で Laue 回折図形を捕らえ、 $50\mu\text{m}$ 径の白金ワイヤを測定試料の表面から数 $100\mu\text{m}$ の位置で表面に平行に走査する。白金ワイヤで遮断される回折図形を測定して回折を満たす結晶領域を同定し、多結晶材料の 3 次元形状や結晶方位を決定する。

さらに、被写体の X 線回折図形を測定し、計算によって回折波の位相を回復し、像を再構成する X 線回折顕微鏡法¹⁸⁾が開発されている。特筆すべきは、Ptychography である。本手法は、レンズを使わずコヒーレントな X 線を照射した試料の 2 次元の回折強度データから、繰り返し演算によって試料の情報を得る Coherent Diffractive Imaging (CDI) の技術を応用して、試料への照射領域をオーバーラップさせながらスキャンし、そのオーバーラップ部分の情報を用いることで位相回復の精度を格段に向上させる技術である¹⁹⁾。形態イメージのみならず、ひずみ分布や応力分布を 2D、3D でマッピング可能である。CDI はグレースケール情報で元素の特定が不可能だが、蛍光 X 線 (X-ray Fluorescence : XRF) を同時観測することで、観察空間の元素マッピングも可能となる。

また、Argonne National Laboratory のグループは、実験室系 X 線 CT でも、Rigaku 製の高輝度線源と Zeiss 製の CT 技術を融合した装置を開発しており、 1024×1024 ピクセルの CCD を用いて、視野 $65\mu\text{m}$ 、空間分解能 $0.15\mu\text{m}$ を実現している²⁰⁾。さらに視野サイズによって空間分解能は向上する。Ptychography もふくめて、in situ 測定の研究も多く、実験室、放射光問わず各機関で温度場や応力場を設計し、特に相変態挙動など速度論的現象の観察が多く実施されている。

一方、大型施設を必要としない汎用の実験室系 X 線 CT 装置を用いた金属・セラミックス材料研究は 1980 年代から積極的に推進されていたが、空間分解能は数 $100\mu\text{m}$ 程度であった¹⁰⁾。分解能が $1\mu\text{m}$ 程度になると、鉄鋼分野では、

コークス組織の3次元解析で反応前後のCT像からマイクロ組織・気孔の構造変化が非破壊で観測され、実用的な手法として注目され始めた²⁰⁾。今日では、実験室系 X 線 CT 装置においても分解能はサブ μm に到達し、高圧 X 線源や検出器、試料回転機構などのハードウェア面の性能向上や、再構成処理の高速化及び3次元表示ソフトウェアの充実によって汎用性が高まり金属材料への適用が大きく進歩した。物体の体積、表面積などの3D形態可視化及びそれらの空間分布の統計処理が容易になったことは、本分野においても汎用電子計算機の著しい性能向上による寄与が大きい。

3. 測定方法

後述する測定例での実験室系 X 線 CT 装置は、図1に示すように、数 μm の焦点サイズを有するコーンビーム光学系である。X 線源から測定試料の距離を a 、試料から検出器の距離を b とすると、X 線の強度変化は検出器上に幾何学的に $(1+b/a)$ 倍に拡大投影される。投影像は光変換型検出器により、16-bit グレースケールデータで記録する。試料を回転させ各投影像を撮影する。

通常、吸収コントラスト像を撮影する場合は、空気によって入射 X 線が減弱されるので、測定時間の点では線源から測定試料までの距離は短い方が良い。一方、線源から試料の距離、試料から検出器の距離を十分にとって撮影すると、試料中の異なる物質同士の境界で生じる透過 X 線の僅かな屈折（位相）差をコントラストとして吸収コントラスト像上に強調できる。得られた投影データは、計算機内でフィルター処理など画像処理を施し再投影することにより再構成像を得る。本稿では、3次元データ可視化解析ソフトウェアとして FEI 社製 Avizo 9 を用いた。

4. 実験室系 X 線 CT 法の金属材料への適用

4.1 高 Cr フェライト鋼クリープ破断材のボイド可視化

本節では、実験室系 X 線 CT 装置による金属材料測定例として、高温クリープ試験によって破断したフェライト系 9mass%Cr 鋼のクリープボイドの可視化について紹介する。実験室系 X 線 CT 法では、 $1\mu\text{m}$ 以上の空孔を観察可能で

ある。したがって、金属材料中の粗大な欠陥は、高コントラスト像が得られ、その形態の可視化も容易である。

図2に 9mass%Cr 鋼クリープ破断材破断面近傍の試験片外観像と図2(a)中に赤線で示した領域を高倍率で測定した再構成像を示す。測定条件は、管電圧 95kV、光源 - 試料間距離 21mm、試料 - 検出器間距離 21mm である。検出器で光に変換された信号を対物レンズで拡大し、再構成したボリュウムのボクセルと呼ばれるデジタルデータの立体表現において、その最小の立方体（正規格子）単位のサイズは $0.68\mu\text{m}$ 角である。なお、紙面上下方向が試験応力負荷方向であり、クリープボイド領域をボイド体積で区分して描画した。

図3に先端の破断面から 2mm 位置の再構成像を示す。図3(a)は試料外観透視像とボイド領域を表示している。図3(b)は同(a)図に赤線で示した領域を高倍率で測定し、再構成ボクセルサイズは $0.68\mu\text{m}$ 角である。先端部分に比べ、 $30\mu\text{m}^3$ 以上のボイドの個数が減少する傾向を示す。図4にボイド体積のヒストグラムを破断面から 5mm 位置で

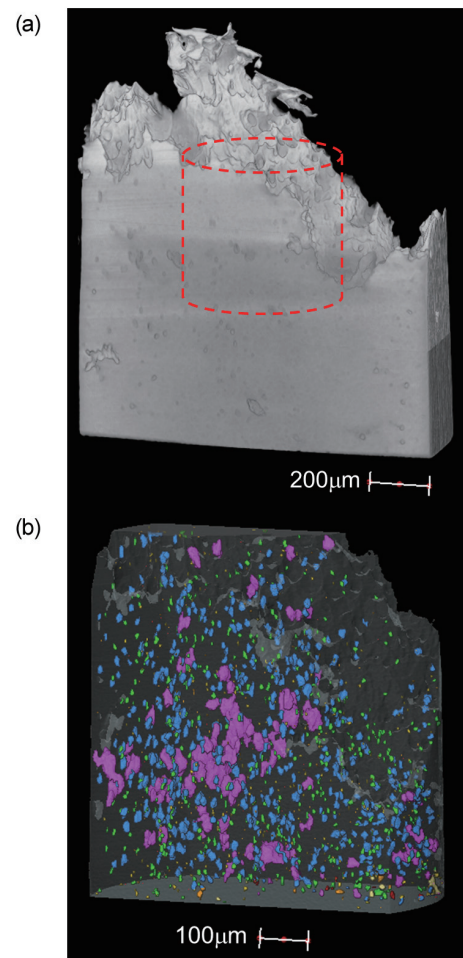


図2 (a) 9mass%Cr 鋼クリープ破断材先端の試験片外観と (b) 内部ボイドの 3D 表示図（図2(a)中に示した円柱部分）
3D view of a tip of the ruptured 9mass%Cr steel sample

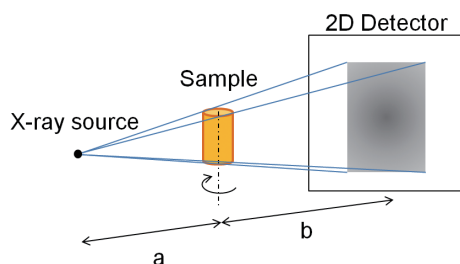


図1 X 線 CT 測定の光学系の模式図
Schematic of the laboratory based X-ray CT experimental set-up

同様に測定した結果とともに示す。破断面近傍はクリープボイドが連結したと考えられる比較的大きなボイドが多い。破断材の破断面近傍ではネッキングのために真応力が増加しており、応力起因によるボイドサイズの増大が推察される。

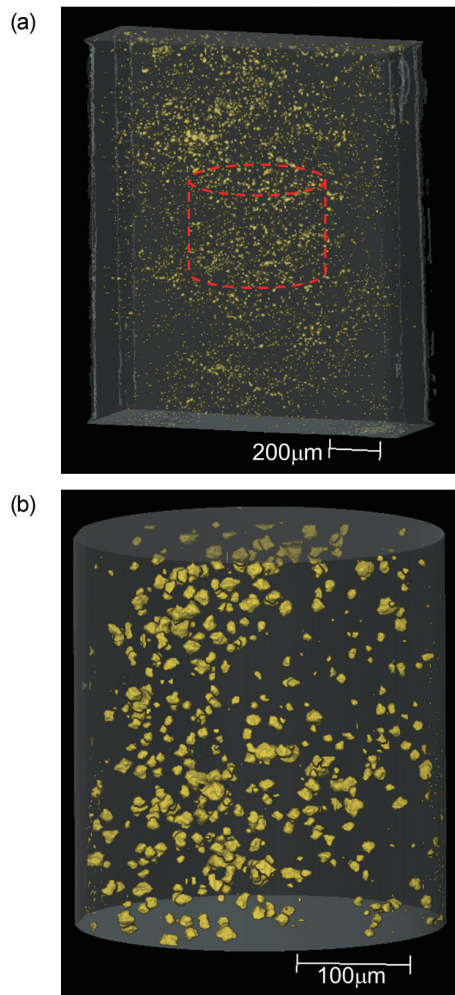


図3 (a) 9mass%Cr 鋼クリープ破断材の先端から 2mm 位置の内部ボイドの 3D 表示図と (b) 拡大測定 (図3 (a) 中に示した円柱部分)

3D view of 2mm away from the ruptured sample in 9mass%Cr steel

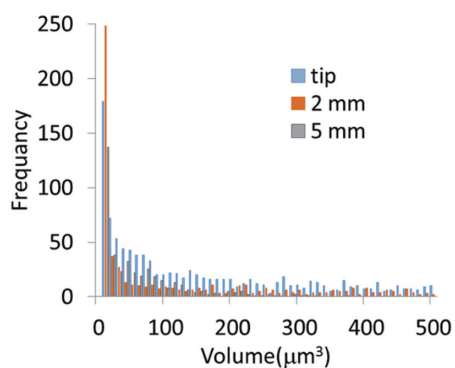


図4 ボイド体積のヒストグラム
Histogram of the volume of voids

4.2 Ni 基モデル合金のクリープ損傷組織の可視化

次に、析出相の3次元解析結果の例として、高温用構造部材である Ni 基モデル合金クリープ試験材^{22,23)}の測定例を紹介する。クリープ試験は平行部 25mm, 6mm 径の丸棒試験片を用い、850℃で 100MPa の条件で行った。測定条件は、管電圧 80kV, 光源 - 試料間距離 12mm, 試料 - 検出器間距離 70mm である。

図5に Ni 基モデル合金の初期材とクリープ破断材の走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) で撮影した反射電子組成像を示す。供試材の初期組織は、FCC 母相 (γ) 中の微細な整合析出相である γ' 相と、結晶粒界の Laves 相で主に構成されている。一方、破断後のマイクロ組織は、図5 (b) に示すように、粒内の微細な γ' 相と粒界の Laves 相 (明るいコントラスト), そして σ 相 (グレーのコントラスト) で構成される。クリープの進行とともに結晶粒界の Laves 相が σ 相へ変化し、さらに粒内に針状の Laves 相が成長する²²⁾。このようなマイクロ組織を X 線 CT で 3D 観察した。CT 測定条件は、管電圧 80kV, 光源 - 試料間距離 12mm, 試料 - 検出器間距離 70mm であり、光学系により決まる幾何学的拡大と対物レンズによる拡大によ

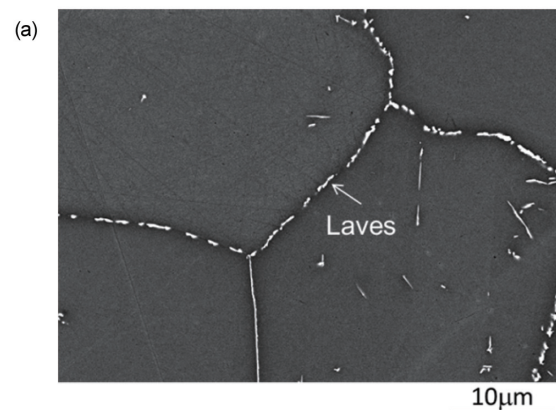


図5 (a) Ni 基モデル合金初期材の反射電子組成像
SEM compositional image of the initial Ni based model alloy

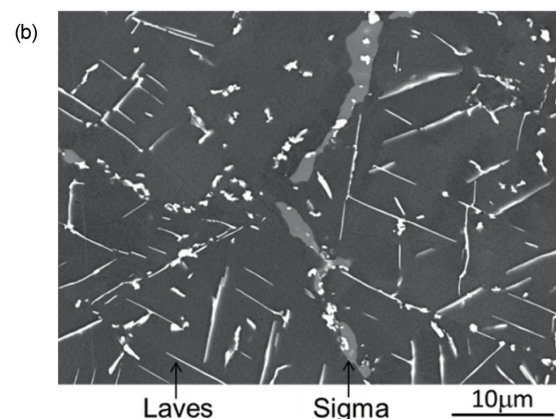


図5 (b) Ni 基モデル合金クリープ破断材の反射電子組成像
SEM compositional image of the ruptured Ni based model alloy

り、再構成ボクセルサイズは約 $0.97\mu\text{m}$ 角である。

まず、図6に供試材の主要な相の X 線光子エネルギーに対する質量吸収係数の計算結果を示す。ここで、 γ 相は Ni-20mass%Cr, γ' 相は $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$, Laves 相は Fe_2W そして σ 相は Fe-50mass%Cr の典型的な組成を仮定し、各元素の質量吸収係数は National Institute of Standards and Technology (NIST) ²⁴⁾ のデータを基にした。計算結果より、本試料の γ 相と γ' 相の質量吸収係数に大きな差はないが、Laves 相と σ 相は、 γ 相や γ' 相と差があるため、X 線吸収コントラストで相の識別が可能である。なお、質量吸収係数に各相の密度を乗じた線吸収係数も、当然同様の傾向となる。

図7(a)にクリープ加速域で中断した試験片（クリープ伸び8%）の試料中央部の再構成像縦断面を示す。紙面上下方向が試験応力負荷方向である。黒いコントラスト部分はクリープボイド領域である。網目状のやや明るいコントラスト部分は、SEM 観察との対応から、粒界の Laves 相、または σ 相と推察される。粒内の微細 Laves 相は針状形態であり、本 CT 条件の結果では短軸方向のサイズが再構成像分解能（ボクセルサイズ）より小さいため再構成像上では斑紋状となり、明瞭には識別できない。また、粒内の微細な γ' 相も空間分解能より小さいために斑紋状コントラストとなる。図7(b)にクリープボイド領域を抽出した 3D 像を示す。クリープボイドは、粒界三重点や粒界上の Laves 相粒子の間に認められ、粒界析出粒子の粗大化による無析出帯形成領域でのボイドの発生が推察される。

図8(a)にクリープ破断試験片の破断面から 5mm 位置で測定、再構成した 3D 像の縦断面を示す。紙面上下方向が試験応力負荷方向である。CT 測定条件は上記と同様であり、再構成したボリュウムのボクセルサイズは $0.97\mu\text{m}$ 角である。SEM 観察との対応から、網目状の明るいコントラスト部分が Laves 相であり、Laves 相の間の輝度の異なる領域が σ 相と推察される。図8(b)にボイド領域を抽出、

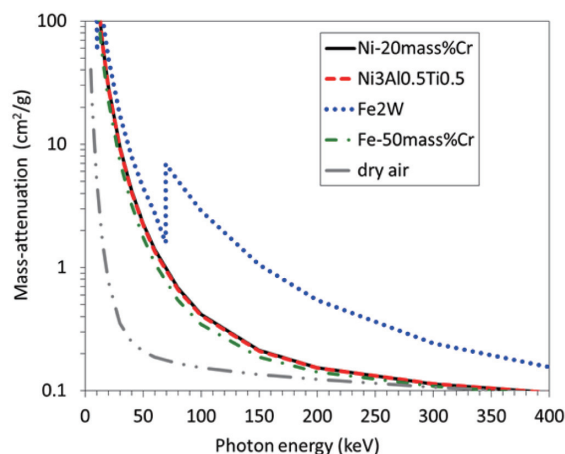


図6 X 線光子エネルギーに対する質量吸収係数の変化
X-ray mass attenuation coefficients as a function of X-ray energy for materials of Ni based model alloy

描画した 3D 像を示す。図7に示したクリープ中断材よりもボイドサイズは大きく、面状の形態を示す。粒界三重点、粒界上の Laves 相粒子の間や σ 相との界面で生成したクリープボイドが成長し、粒界面に沿ったクラックの形成が推察される。

このように、実験室系 X 線 CT 装置でも析出物の識別やボイドの発生場所など組織解析に極めて重要な情報を 3D 観測可能である。

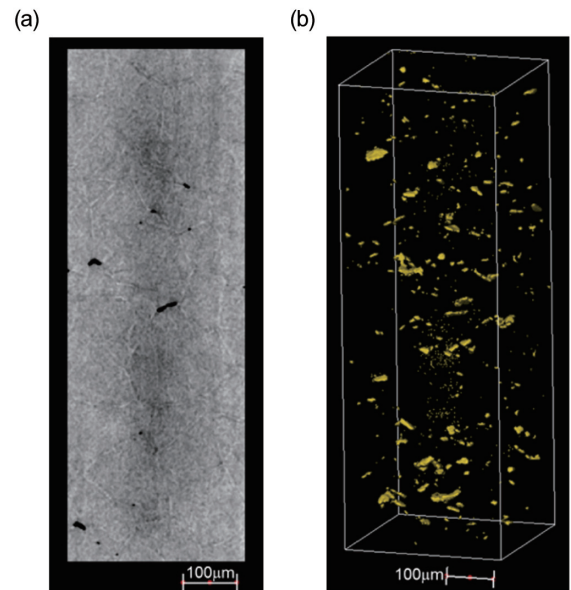


図7 (a) Ni 基モデル合金クリープ中断材の縦断面再構成像と (b) ボイドの 3D 像

Vertical CT slice and 3D view of voids in the Ni based model alloy after interrupted creep testing

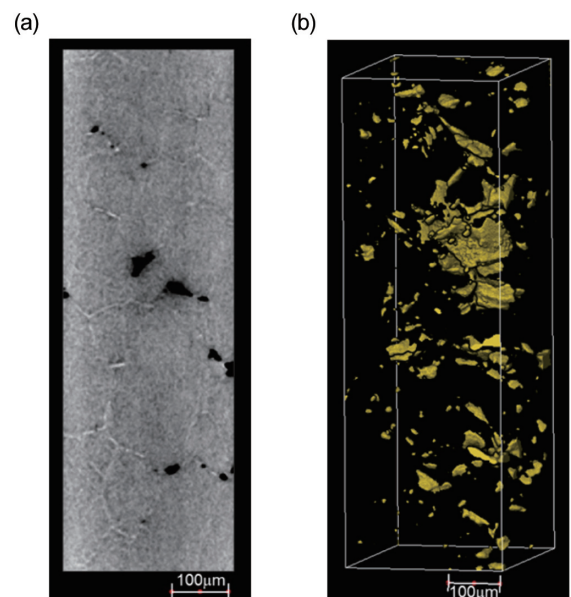


図8 (a) Ni 基モデル合金クリープ破断材の縦断面再構成像と (b) ボイドの 3D 像

Vertical CT slice and 3D view of voids in 5mm away position from the ruptured sample in Ni based model alloy

5. まとめ

非破壊可視化技術の一つである X 線 CT 法の金属材料研究への適用例として、サブ μm の空間分解能を持つ研究室 X 線 CT 装置を用いた高 Cr フェライト鋼のクリープボイドの 3 次元解析結果と Ni 基モデル合金のクリープボイドと析出相の測定結果について紹介した。本手法は金属材料ミクロ組織の強力な観察技術であり、他観察手法との融合を図り、相変態現象の解明や新しい材料設計に資することが期待される。また、大型施設である X 線自由電子レーザーでは、Ptychography を用いて物質の崩壊過程をフェムト秒でダメージ前に観察するなど、挑戦的な手法へ発展している。今後、第三世代放射光施設のアップグレードによって、高度なイメージング技術を金属材料へ適用した研究の増加も予想される。国際的な技術動向を踏まえながら、実験室系 X 線 CT による汎用的な観察技術と先進的な Ptychography を融合した 3D 組織解析技術への展開を図りたい。

謝 辞

本稿で紹介した研究を遂行するにあたり、デンマーク工科大学の Dorte Juul Jensen 教授、Dr. Søren Fæster、Dr. Yubin Zhang にご指導を頂きました。この場を借りて感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 西澤泰二：講座・現代の金属学 材料編 2 ミクロ組織の熱力学。初版。仙台市，社団法人日本金属学会，2005，p.4
- 2) 榎本正人：鉄と鋼。90 (4)，183 (2004)
- 3) 高橋淳 ほか：新日鉄技報。 (390)，20 (2010)
- 4) Tanji, T. et al.: Journal of Electron Microscopy. 54, 215 (2005)
- 5) Koster, A. J. et al.: J. Phys. Chem. B. 104 (40), 9368 (2000)
- 6) Liu, H. H. et al.: Science. 332, 833 (2011)
- 7) Cullity, B. D. 著，松村源太郎訳：カリティ新版 X 線回折要論。第 17 刷。東京，(株)アグネ承風社，2009，p.459
- 8) Maire, E., Withers, P. J.: International Materials Reviews. 59 (1), 1 (2014)
- 9) 平尾芳樹：医療用 X 線 CT 技術の系統化調査報告。技術の系統化調査報告第 12 集。産業技術史資料情報センター，2008
- 10) 田口勇：日本金属学会会報。22 (12)，1017 (1983)
- 11) Gussone, J. et al.: Materials Science and Engineering A. 612, 102 (2014)
- 12) 百生敦：放射光。10 (3)，273 (1997)
- 13) 田中啓介 ほか：放射光による応力とひずみの評価。第 1 版。東京，(株)養賢堂，2009，p.28
- 14) 戸田裕之 ほか：顕微鏡。44 (3)，199 (2009)
- 15) Nielsen, S.F. et al.: Materials Science and Engineering A. 319-321, 179 (2001)
- 16) Ludwig, W. et al.: J. Appl. Cryst. 41, 302 (2008)
- 17) Yang, W. et al.: Micron. 35, 431 (2004)
- 18) 西野吉則：顕微鏡。44 (1)，24 (2009)
- 19) Rodenburg, J. M. et al.: PRL 98, 034801 (2007)
- 20) Patterson, B. M. et al.: Materials Characterization. 95, 18 (2014)
- 21) 山本雄一郎 ほか：鉄と鋼。95 (2)，103 (2009)
- 22) Yonemura, M. et al.: 12th Inter. Conf. Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures. A45, (2012)
- 23) Yonemura, M. et al.: Metallurgical and Materials Transactions A. 47 (4), 1898 (2016)
- 24) NIST XCOM web site: <http://www.nist.gov/pml/data/xcom/index.cfm>



西浦智博 Tomohiro NISHIURA
先端技術研究所 基盤メタラジー研究部
主任研究員 博士(工学)
兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891



米村光治 Mitsuharu YONEMURA
先端技術研究所 基盤メタラジー研究部
主幹研究員 博士(工学)