

金属から高分子材料の方位解析

鉄やアルミニウムのC u b i c材では結晶方位解析は良く行われているが、C u b i c以外では配向状態の確認に逆極点や、配向度、配向分布関数なので評価されている。本資料では、金属から高分子材料に応用可能な結晶方位解析の評価法を紹介します。

2017年07月04日

HelperTex Office

概要

材料の特性に関する集合組織解析は鉄、アルミニウム、チタン、マグネシウム、アルミナ、ポリエチレン、ポリプロピレンなど、金属から高分子までXRDが広く利用されている。

評価法としては、

θ/θ scan による 2θ -強度プロファイルの逆極点解析法、ロットゲーリング法

繊維試料台による配向度、配向分布関数

極点試料台による極点図、配向関数

更に複数の極点図からODF解析、Volume Fraction

などがあります。

これらの解析法を紹介します。

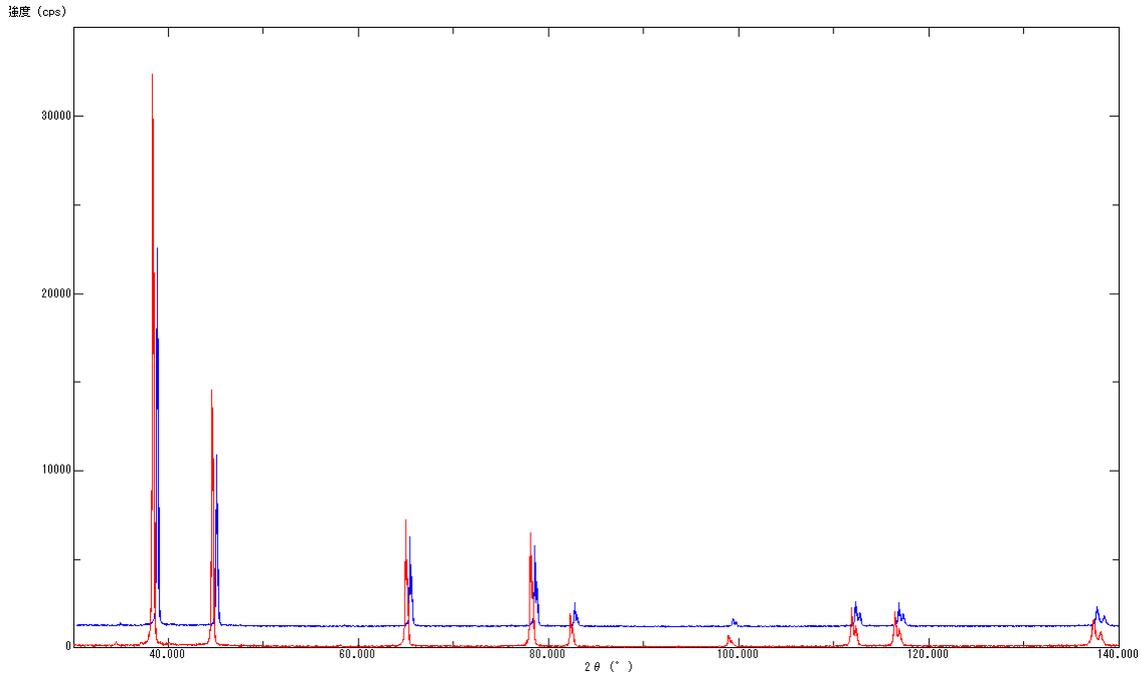
θ/θ scanによる 2θ -強度プロファイルの逆極点解析法

無配向 (random) 試料に対する強度比率をステレオ三角形上に描画し、方位解析を行う。
 強度は最大値、あるいは積分強度のどちらか
 randomレベルは1.0である。

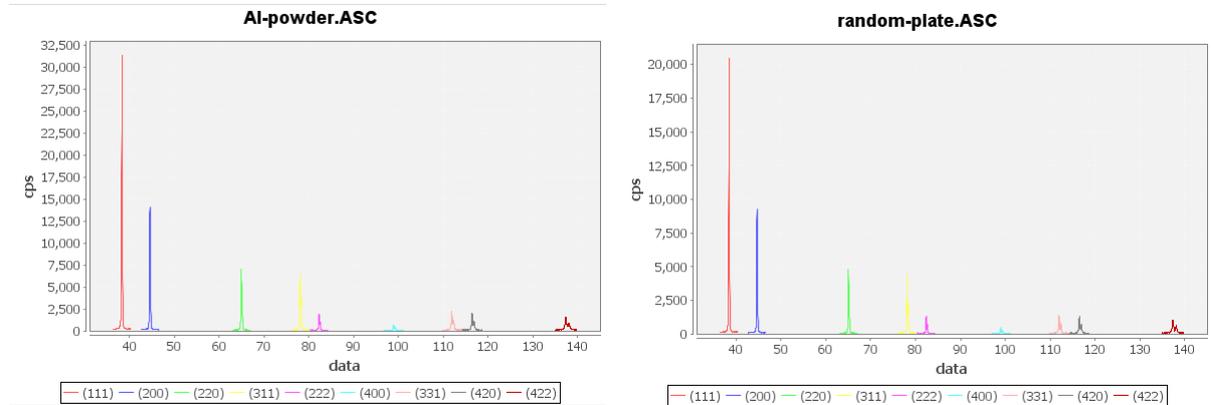
無配向試料の吟味

アルミニウムのバルク材と粉末試料を比較する

粉末 (赤) に対しバルクを 1000cps (傾斜角度 10deg) のオフセットで表示



同一条件で測定した無配向試料でも相対強度が異なります。



バルク試料に対する相対強度比

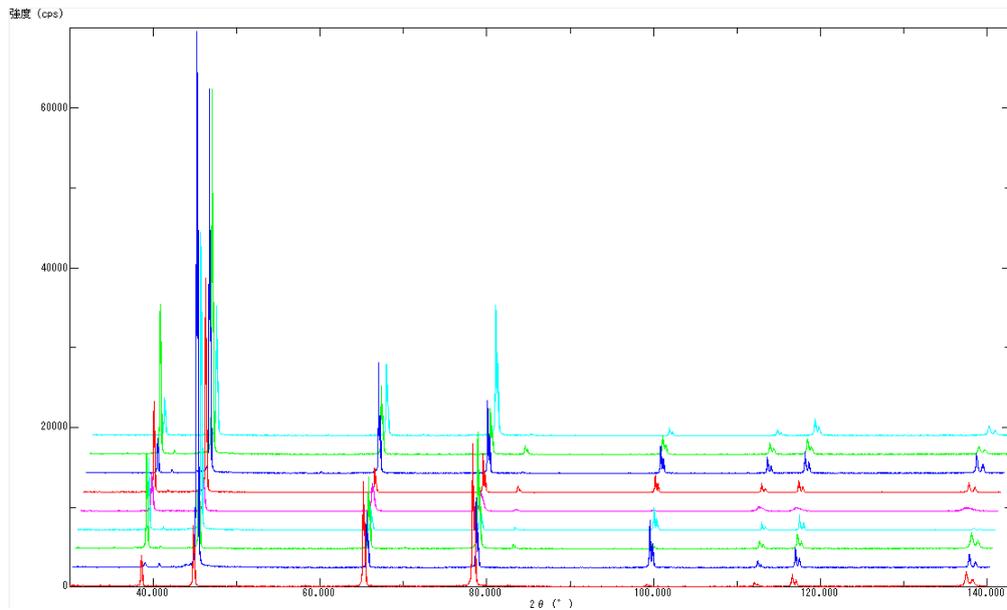
Randommode BGspoints=3 PEAK									
	[111]	[200]	[220]	[311]	[222]	[400]	[331]	[420]	[422]
Al-powder	1.532	1.515	1.458	1.45	1.443	1.492	1.538	1.468	1.5
random-plate	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

強度の規格化を行った相対強度比

Randommode Standardization BGspoints=3 PEAK									
	[111]	[200]	[220]	[311]	[222]	[400]	[331]	[420]	[422]
Al-powder	1.016	1.005	0.967	0.961	0.957	0.989	1.02	0.974	0.995
random-plate	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

逆極点を比較する場合、測定結果の規格化を行った後に逆極点比較が望ましい

アルミニウム材の逆極点



下から D-H18,D-O,A-H18,A-T4,B-H18,B-O,C-Bach,C-Cal,D-H14,D-H14 材
バルクアルミニウムに対する規格化逆極点

Randommode Standardization BGsmoints=3 PEAK

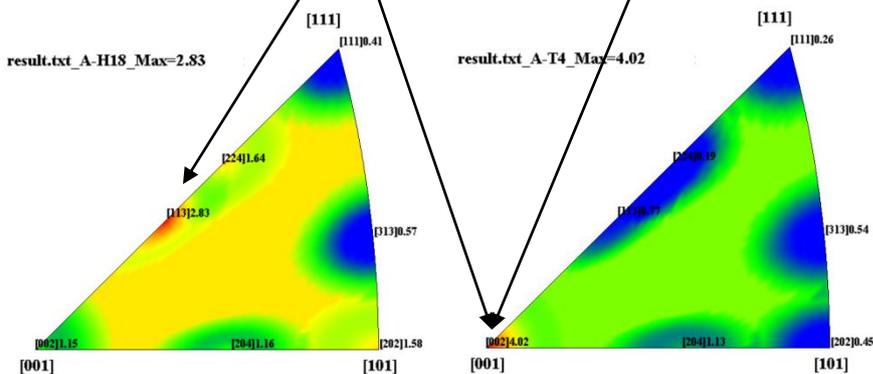
	[111]	[200]	[220]	[311]	[222]	[400]	[331]	[420]	[422]
A-H18	0.475	1.137	1.529	2.72	0.335	1.148	0.582	1.132	1.632
A-T4	0.322	2.984	0.433	0.739	0.202	5.02	0.547	1.104	0.189
B-H18	0.63	1.102	2.016	1.486	0.427	0.874	1.146	0.972	1.237
B-O	0.456	2.427	0.555	0.924	0.558	4.253	0.675	1.006	1.045
C-Bach	0.103	2.703	1.478	1.064	0.06	4.301	0.689	1.052	1.238
C-CAL	0.464	2.538	0.9	0.664	0.463	2.937	0.532	0.757	0.511
D-H14	0.193	1.534	1.602	3.192	0.117	1.919	0.462	1.442	1.027
D-H18	0.178	0.766	2.585	3.893	0.097	0.635	0.394	1.091	1.787
D-O	0.013	3.437	0.654	0.902	0.037	6.533	0.29	0.892	0.806

粉末アルミニウムに対する規格化逆極点

Randommode Standardization BGsmoints=3 PEAK

	[111]	[200]	[220]	[311]	[222]	[400]	[331]	[420]	[422]
A-H18	0.467	1.131	1.58	2.827	0.35	1.16	0.571	1.162	1.64
A-T4	0.317	2.968	0.448	0.768	0.211	5.071	0.537	1.133	0.19
B-H18	0.62	1.096	2.083	1.545	0.446	0.883	1.124	0.998	1.243
B-O	0.449	2.414	0.574	0.961	0.583	4.296	0.662	1.033	1.05
C-Bach	0.102	2.688	1.528	1.106	0.063	4.345	0.676	1.08	1.244
C-CAL	0.456	2.524	0.93	0.69	0.484	2.967	0.522	0.777	0.514
D-H14	0.19	1.525	1.655	3.319	0.122	1.939	0.452	1.48	1.031
D-H18	0.175	0.762	2.671	4.047	0.101	0.641	0.387	1.12	1.795
D-O	0.012	3.418	0.676	0.938	0.036	6.599	0.284	0.916	0.81

A-H18とA-T4逆極点図比較



[001]は[200]と[400]の平均値で計算される。H18材は、[113]方位に対し、T4材は、[001]方位が強い
H18材はβ-fiberに対し、T4材はCube方位が強くなっていると考えられます。

θ/θ scanによる 2θ -強度プロファイルのロットゲーリング法

1軸配向評価方法として使われている方法である。

C軸配向の場合

$$f = (p - p_0) / (1 - p_0)$$

$$p_0 = \sum I_0(001) / \sum I_0(hk1)$$

$$p = \sum I(001) / \sum I(hk1)$$

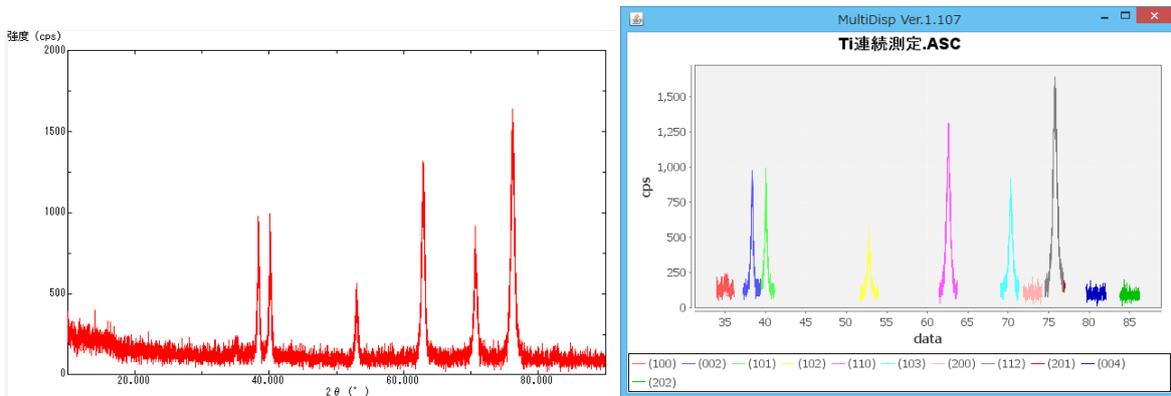
p_0 は無配向サンプルのX線回折強度(I_0)を用いる

p は配向サンプルのX線回折強度(I)を用いる

f をロットゲーリングファクタと呼ばれている。

最大値は1.0であり、randomより弱いとマイナスの値になる。

randomレベルは0.0で内部計算で規格化が行われているので、規格化を行っても同一の結果



Lotgering Methodで計算を行う

Lotgering method Standardization BGsmppoints=3 PEAK

	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)	(200)	(112)	(201)	(004)	(202)	(104)
Ti連続測定	-0.104	-0.003	-0.583	0.004	0.099	0.043	0.007	0.14	0.157	0.002	0.004	0.0

ICDDカードに対する逆極点法

ICDDmode Standardization BGsmppoints=3 PEAK

	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)	(200)	(112)	(201)	(004)	(202)	(104)
Ti連続測定	0.153	0.972	0.255	1.069	2.46	1.642	1.79	2.996	4.19	1.243	1.362	0.0

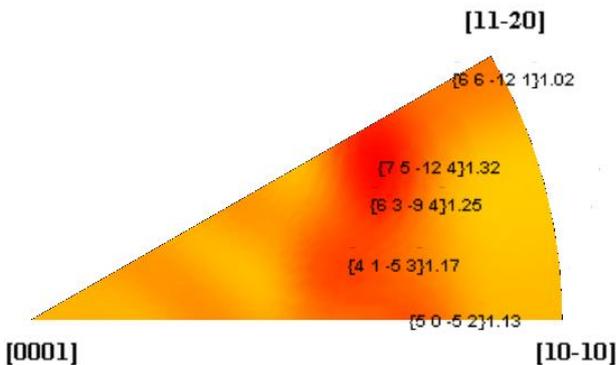
Lotgering法のrandomレベルは0.0で逆極点法では1.0になります。

六方晶の逆極点は()面で表現しますが、逆極点図は、[]方向表現でなければなりません。

以下は、ODF解析後の逆極点図

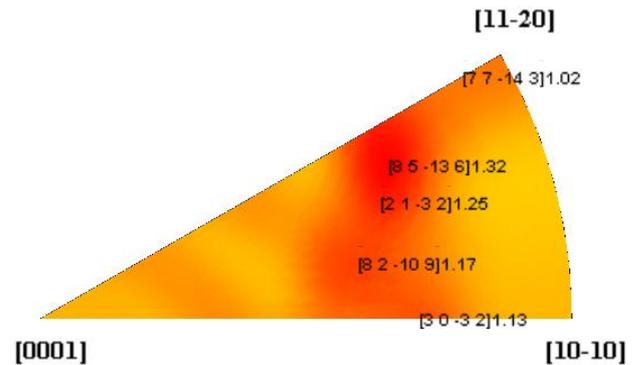
{表示

ND.HIPF_Max=1.32



[]表示

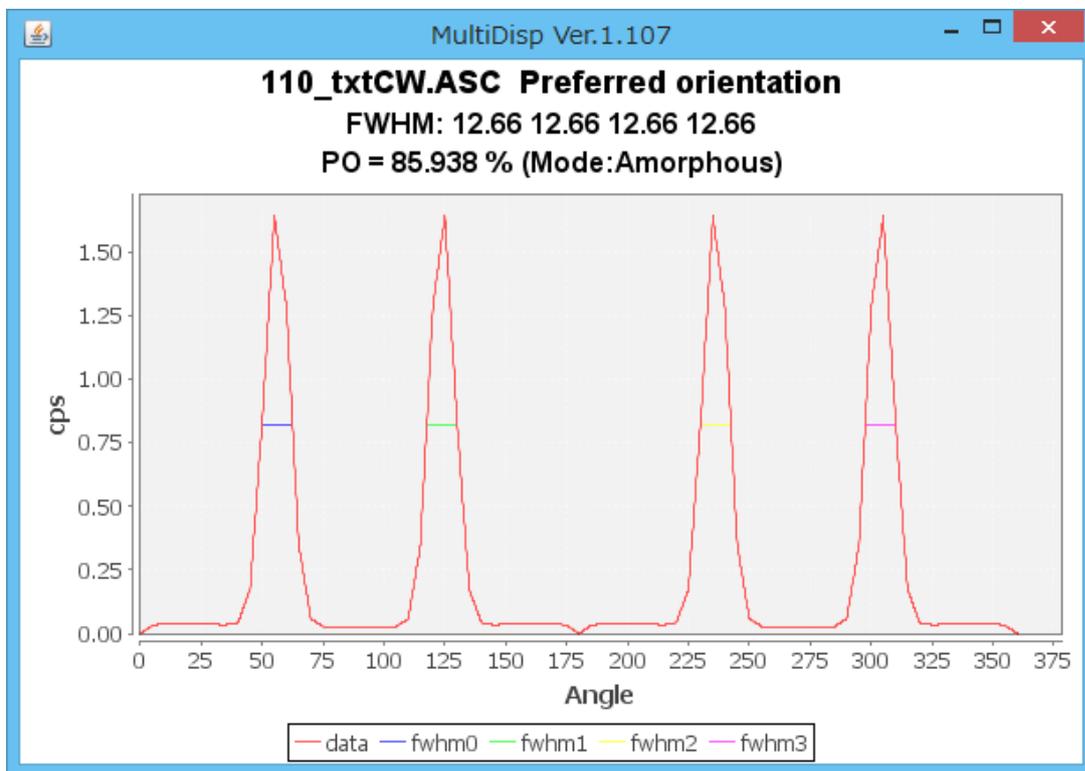
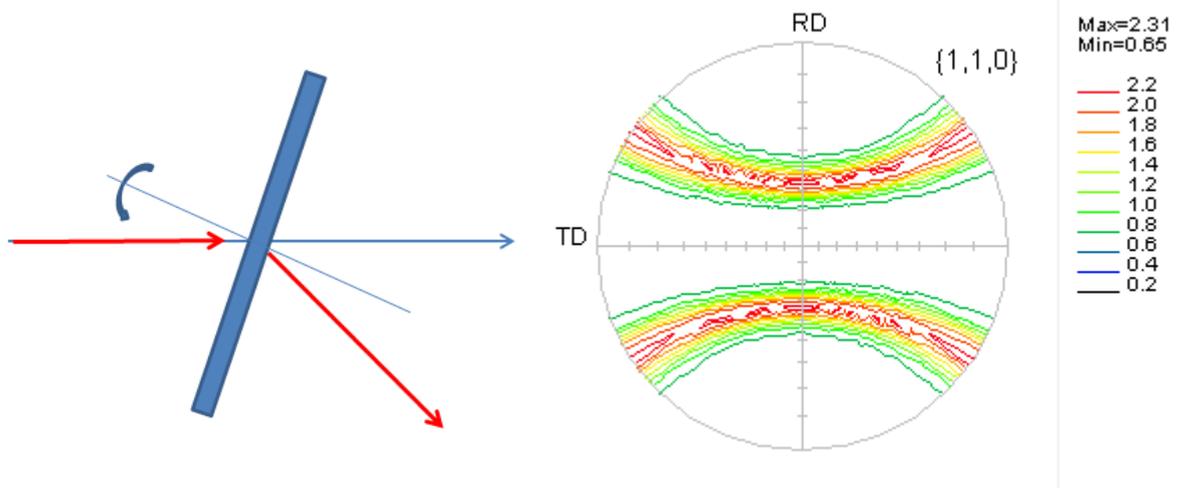
ND.HIPF_Max=1.32



繊維試料台を用いた高分子材料の配向度(Preferred orientation)

繊維試料台による測定は、極点図の外周部分を測定します。

よって、極点図全体と外周部分が同一である1軸配向のみ解析が可能になります。



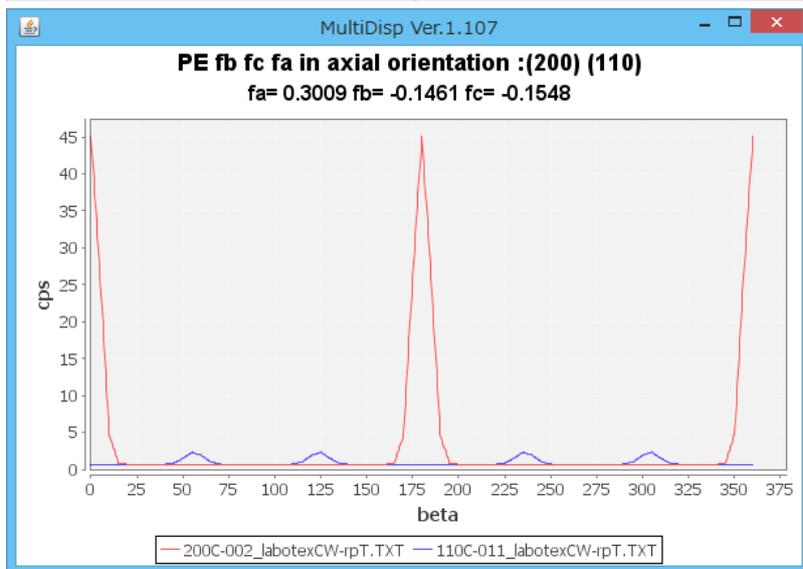
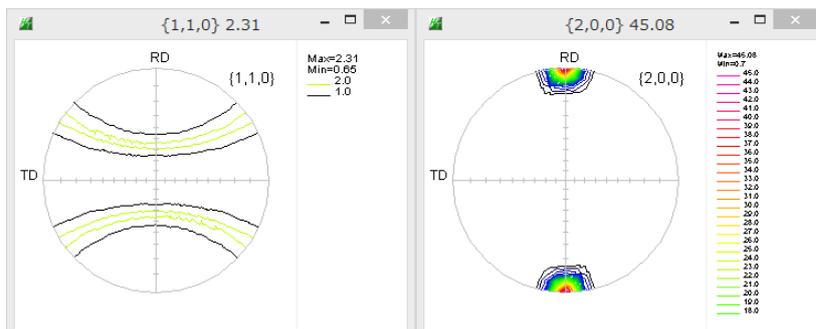
配向度は、 $(360 - \sum \text{FWHM}_i) / 360 * 100\%$ で計算されます。

繊維試料台を用いた高分子材料の配向分布関数

繊維試料台による測定は、極点図の外周部分を測定します。

よって、極点図全体と外周部分が同一である1軸配向のみ解析が可能になります。

以下はPEの完全極点図であるが、この極点図の外周のみを利用して配向分布関数を計算する

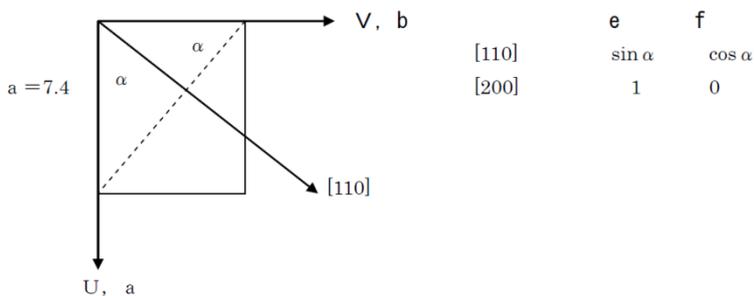


f_a , f_b , f_c は配向分布関数で1.0は平行、0はrandom、-0.5は垂直を表すが分布に広がりがあると、数値は低下する。

RD方向にa軸が平行で、b、c軸は垂直状態で広がりを持つ計算

(110),(200)から $\langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle$ を求める

$$b = 4.93$$



$$\langle \cos^2 \phi_{110,z} \rangle = \cos^2 \alpha * \langle \cos^2 \phi_{U,z} \rangle + \sin^2 \alpha * \langle \cos^2 \phi_{V,z} \rangle$$

$$\langle \cos^2 \phi_{200,z} \rangle = \langle \cos^2 \phi_{U,z} \rangle$$

$$\langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle = 1 - \langle \cos^2 \phi_{U,z} \rangle - \langle \cos^2 \phi_{V,z} \rangle \text{より}$$

$$\langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle = 1 - \{1 + (b/a)^2\} \langle \cos^2 \phi_{110,z} \rangle$$

$$- \{1 - (b/a)^2\} \langle \cos^2 \phi_{200,z} \rangle$$

$$= 1 - 1.44 * \langle \cos^2 \phi_{110,z} \rangle - 0.56 * \langle \cos^2 \phi_{200,z} \rangle$$

極点図試料台を用いて極点図から配向関数を計算

あらゆる極点図に応用出来るが、完全極点図が必要になる。

透過極点図、反射極点図を測定し、各々、各種極点処理を施した後、極点図を接続する。

極点図の中心を0、0度、極点図の外側を90、0とした場合

$$fnd = nd / T$$

$$frd = rd / T$$

$$ftd = td / T$$

$$\text{ただし } T = \sum \sum I_c(\alpha, \beta) * \sin(\alpha)$$

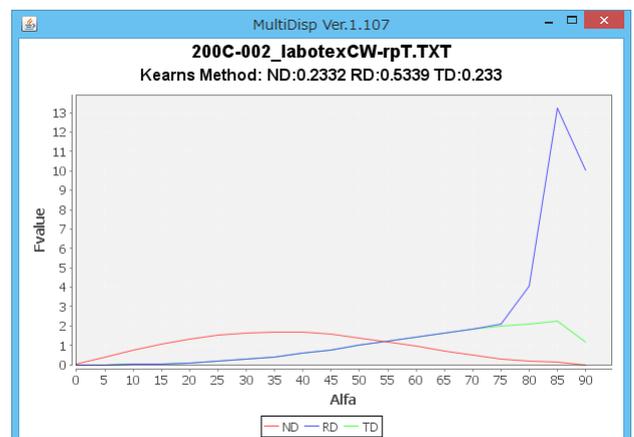
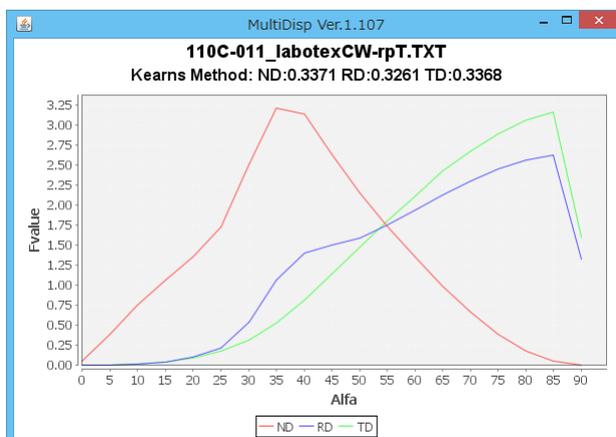
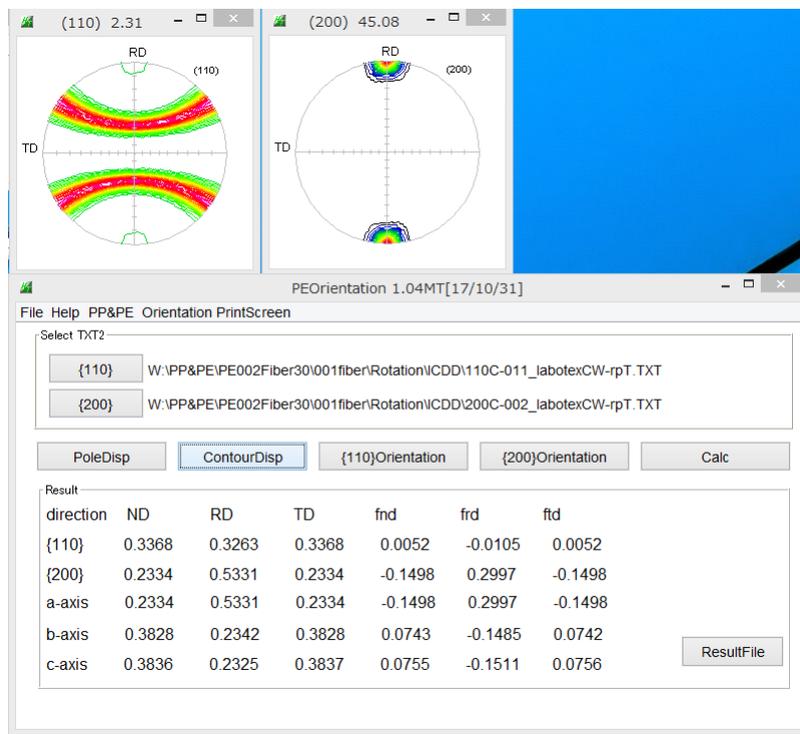
$$nd = \sum \sum I_c(\alpha, \beta) * \cos^2(\alpha) * \sin(\alpha)$$

$$rd = \sum \sum I_c(\alpha, \beta) * \sin^3(\alpha) * \cos^2(\beta)$$

$$td = \sum \sum I_c(\alpha, \beta) * \sin^3(\alpha) * \sin^2(\beta)$$

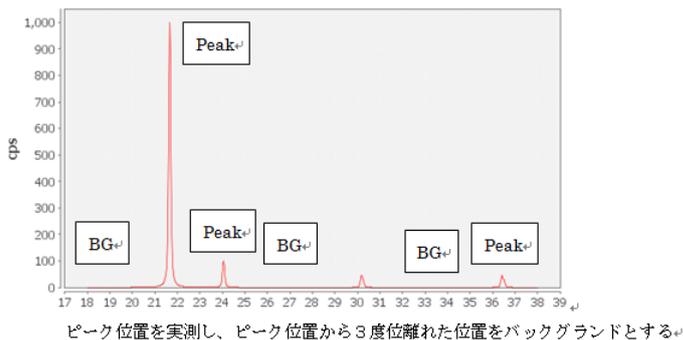
配向関数では、randomは1/3で表現される。

完全極点図に前述PEを用いると



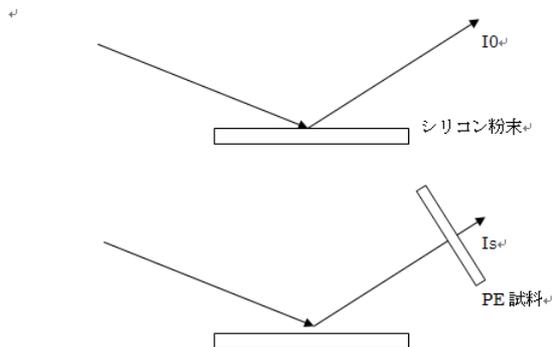
配向分布関数(1軸配向極点図の外周データのみから計算)でも同一結果が得られる。

ポリエチレンの透過、反射極点図の処理を行い、透過+反射極点図から完全極点図を作成
極点図測定角度の決定



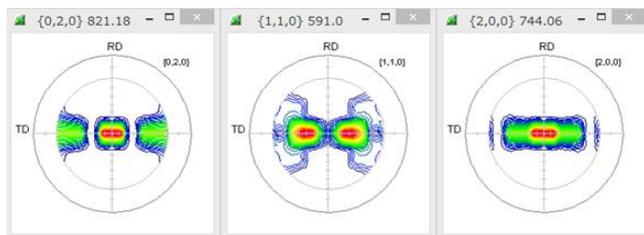
吸収係数の測定

DS=1/2deg, SRS=0.3mm SS=1/2deg
28.7deg->29.0deg, sampling 0.02deg speed 1deg

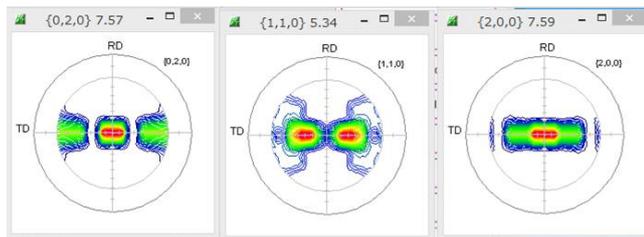


吸収係数 $\mu_t = -\ln(I_s / I_0)$

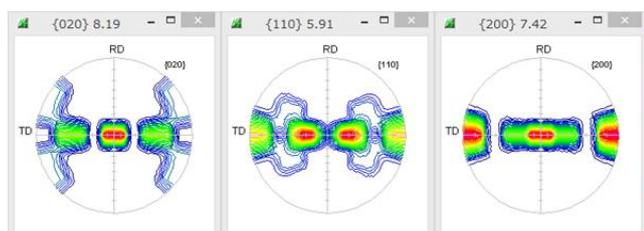
極点図測定



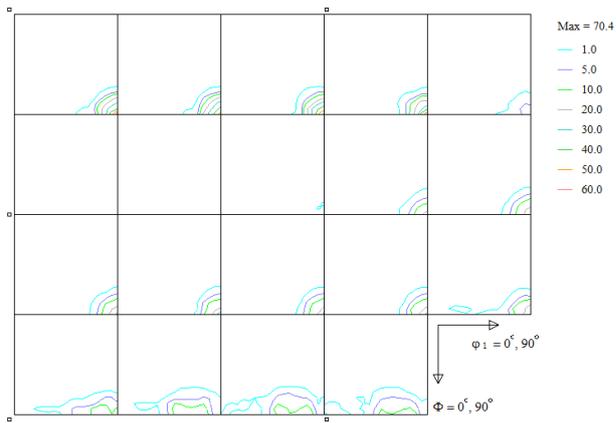
バックグラウンド除去、吸収補正、規格化处理



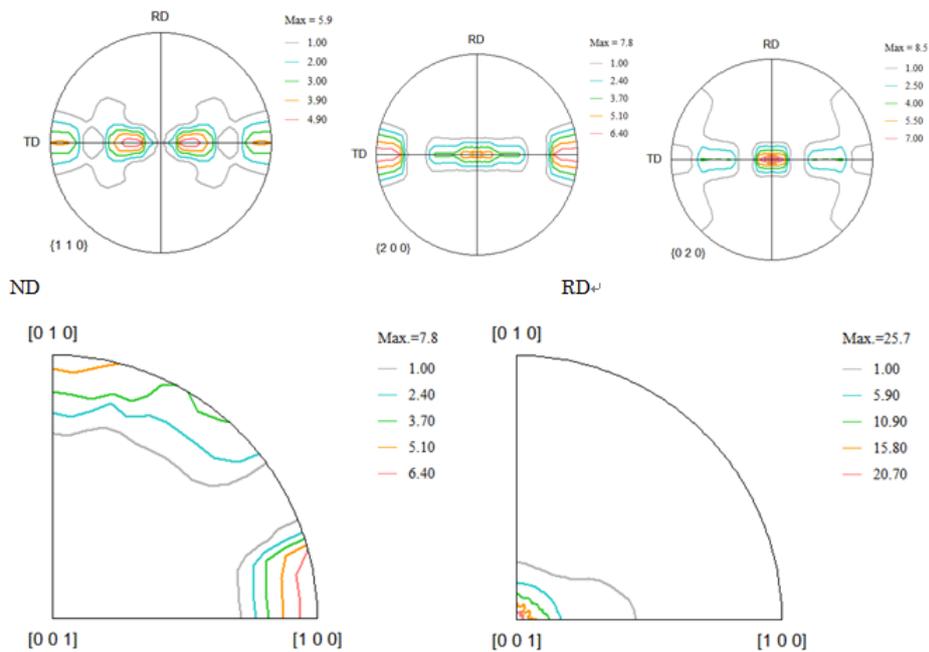
透過法測定データも同様の処理を行い、透過、反射極点図の接続を行う。



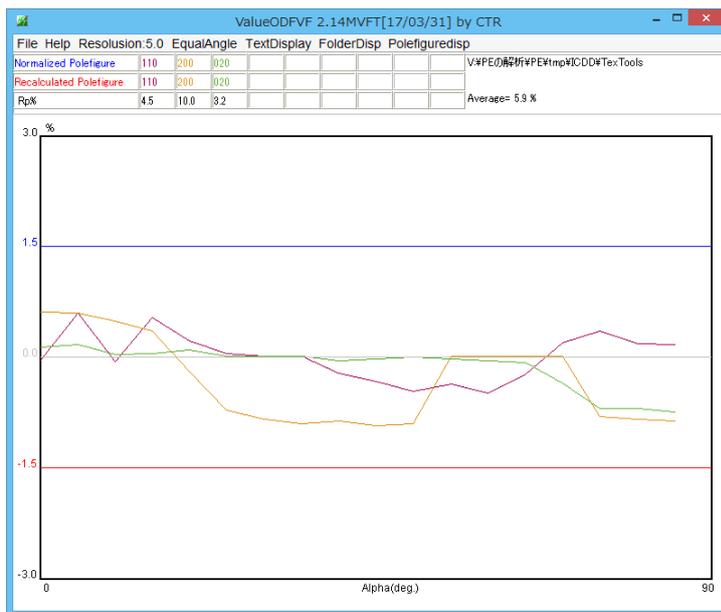
複数の極点図からODF解析を行う



ODF解析結果から再計算極点図、逆極点図を描画



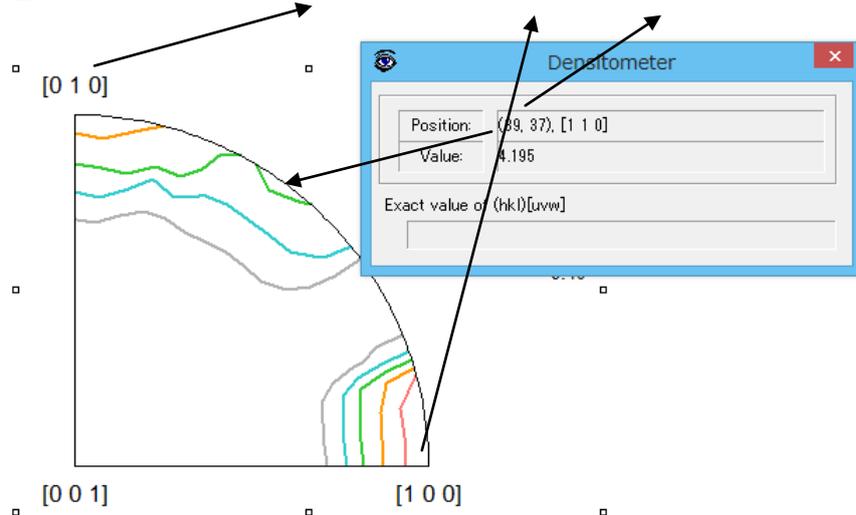
入力極点図と再計算極点図から Error を計算



Rp%=5.9%であり、入力極点図には、Errorは少ない

ポリエチレンの逆極点図から結晶方位を計算

逆極点図から、ND は、 $\langle 0\ 1\ 0 \rangle$ 、 $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ 、 $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ が考えられ



MD 方向は $\langle 0\ 0\ 1 \rangle$ と考えられます。

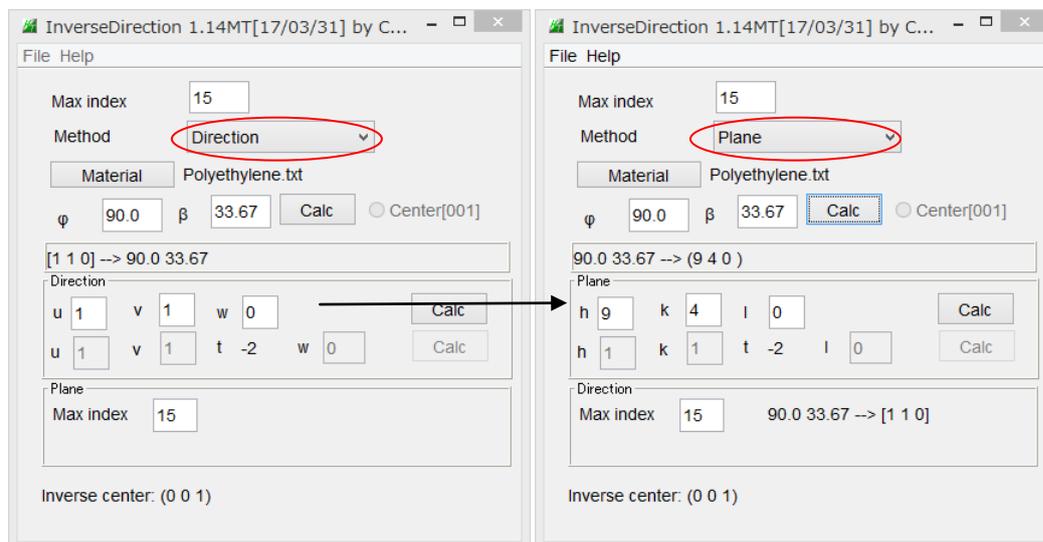
組み合わせは

$\{0\ 1\ 0\} \langle 0\ 0\ 1 \rangle$

$\{1\ 0\ 0\} \langle 0\ 0\ 1 \rangle$

$\{9\ 4\ 0\} \langle 0\ 0\ 1 \rangle$ PE の $\langle 110 \rangle$ は $\{940\}$ と直交

$\langle 110 \rangle$ Direction から $\{940\}$ Plane を得る



ポリエチレンの ODF 図から結晶方位の定量 (VolumeFraction)

{010} <001> の Euler 角度から

Miller Indices
(hkl)[uvw] 0 1 0 0 0 1 Calc

Euler Angle
(p1 P p2) <=90 90.0 90.0 0.0 Calc

Orientation Volume Fraction

Ideal Orientations
Other ideal orientations
 ϕ_1 90 Φ 90 ϕ_2 0
Tolerance (degree) 15
 With sample symmetrical orientations (4 fold)

Fibers
gamma fiber (phi = 55, phi2 = 45)
h 1 k 1 l 1
Tolerance (degree) 15

ODF File Name V:\PEの解析\PE\tmp\ICDD\TexTools\PE.HODF >>

Result: 12.65% Calculate Cancel

{940} <001> の Euler 角度から

Miller Indices
(hkl)[uvw] 9 4 0 0 0 1 Calc

Euler Angle
(p1 P p2) <=90 90.0 90.0 56.2914 Calc

Orientation Volume Fraction

Ideal Orientations
Other ideal orientations
 ϕ_1 90 Φ 90 ϕ_2 56.29
Tolerance (degree) 15
 With sample symmetrical orientations (4 fold)

Fibers
gamma fiber (phi = 55, phi2 = 45)
h 1 k 1 l 1
Tolerance (degree) 15

ODF File Name V:\PEの解析\PE\tmp\ICDD\TexTools\PE.HODF >>

Result: 12.32% Calculate Cancel

残る方位は広がっているので、範囲を広げて求めます。

Orientation Volume Fraction

Selection orientations
 Select orientations by Euler angle
0.00 <= ϕ_1 <= 90.00 80.00 <= Φ <= 90.00
75.00 <= ϕ_2 <= 90.00
 Select orientations by intensity (high than)
 Both

ODF file name V:\PEの解析\PE\tmp\ICDD\TexTools\PE.HODF >>

Result 7.03 % Calculate Close