

XRD (-CT) (SP8) manual

2025.01.21 上梶真之

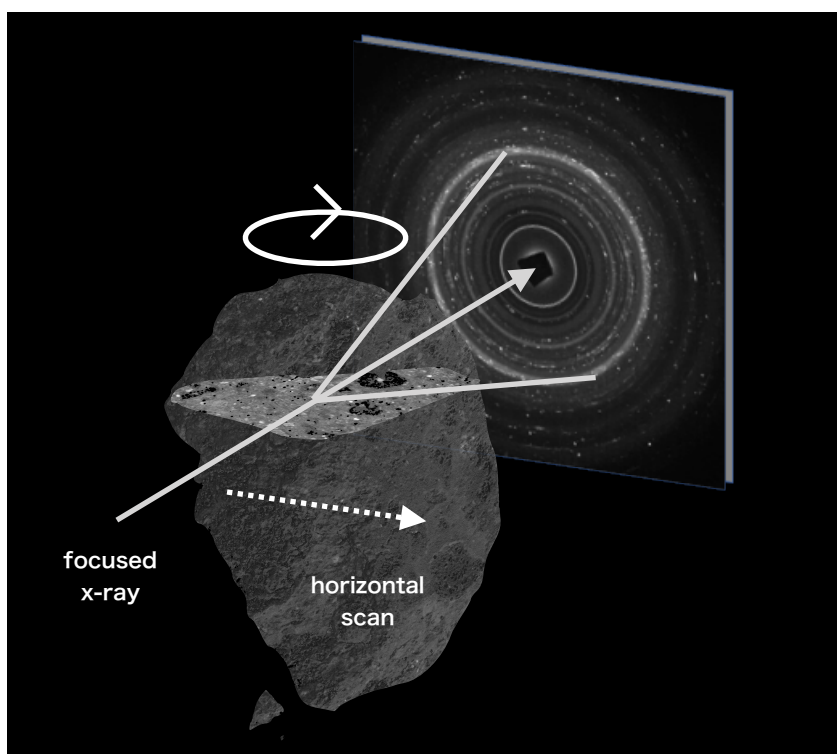
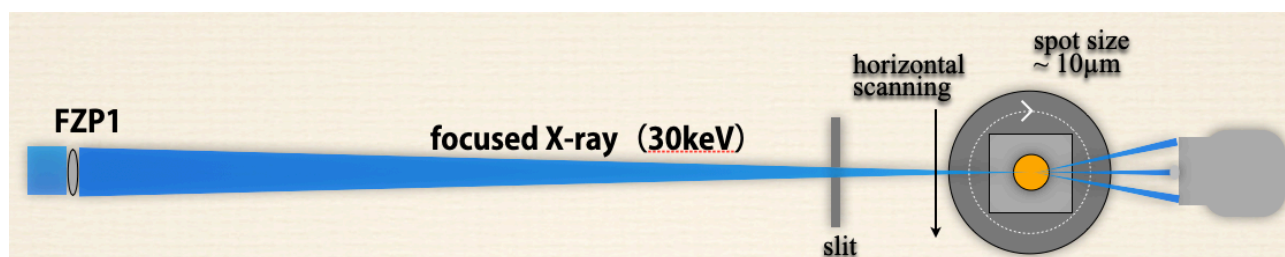
1. Introduction

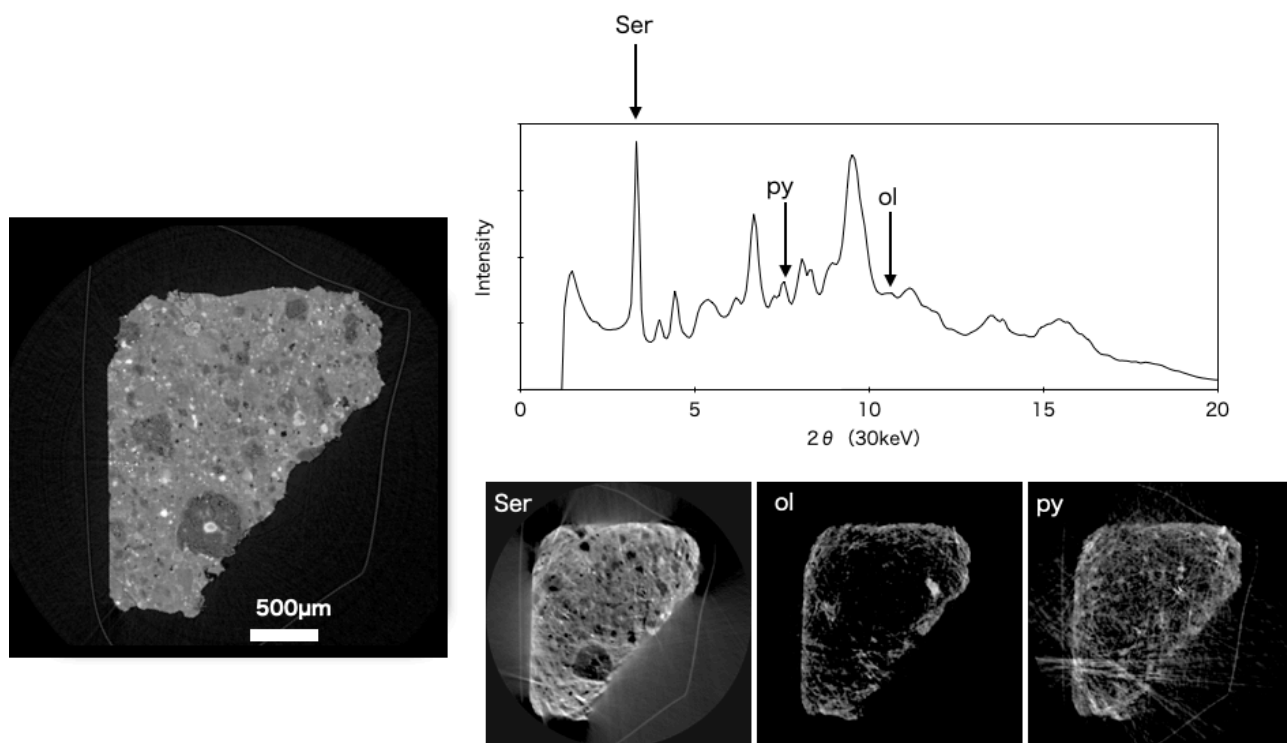
A. 原理

XRD-CTは回折ピークの強度を信号にして通常のCTと同じプロセスで再構成を行う手法で、得られた画像のコントラストはX線スポット内部にどれだけそのピークに対応した結晶が含まれているかを示す。従来のX線CT法では、内部の構造を調べる事は出来ても、その構造を構成する物質が何であるかは、X線の線吸収係数を調べるしか無い。しかしこの吸収係数は物質によって範囲が被ることが多いため、厳密に物質を同定することは難しい。XRD-CTは結晶性を持つ試料に対して、何が見えているかを判断することが出来る技術で、X線CTの情報を補完する事が出来る。また、より詳しく調べれば、結晶方位など、X線CTでは得る事の出来ない情報を得ることも可能である。

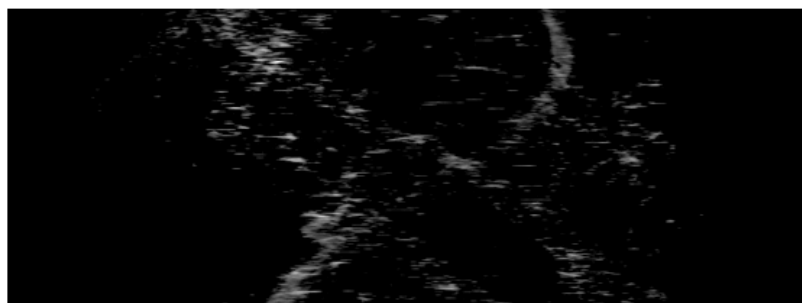
測定方法は、ビームを絞りと、水平方向(X)にスキャンする。この時、X線回折像を各スキャンステップについて記録する。さらに試料を回転(θ)させて同じ作業を繰り返すことで、ある試料高さ(Z)における(X、 θ)のXRD画像を取得する。

その後、ある鉱物のピーク位置(2θ)での円環積分を画素値とするシノグラム(X、 θ)を作成し、これを元にCT再構成を行う

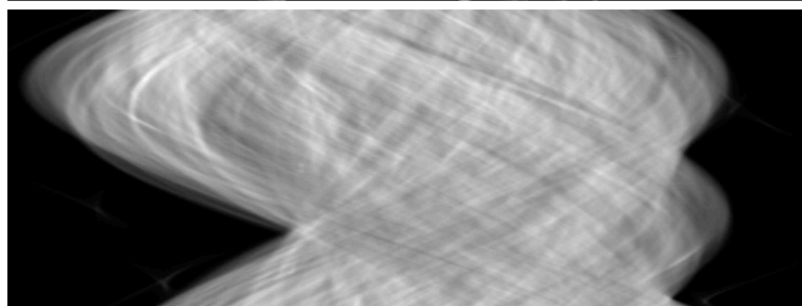




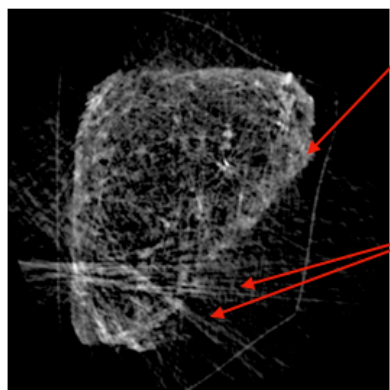
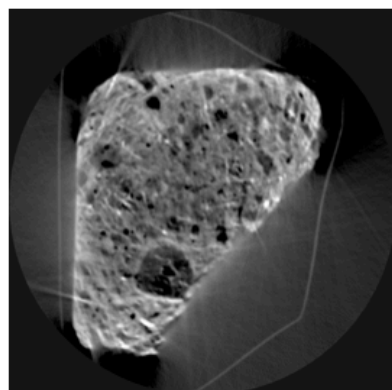
XRD-CT法は非常にノイズが多い手法である。図に示すとおり、ブラッグ角を満たす角度でしか回折光が出ないため、結晶性のよい粒子ほど、まともなシノグラムにならない。このような不連続なシノグラムで再構成を行った場合、直線状のノイズが発生する。このほかに、試料からの散乱光をひろって像になることもある。



結晶性の良い鉱物の
XRD-CTシノグラム
(かんらん石)



結晶性の悪い鉱物の
XRD-CTシノグラム
(蛇紋石)



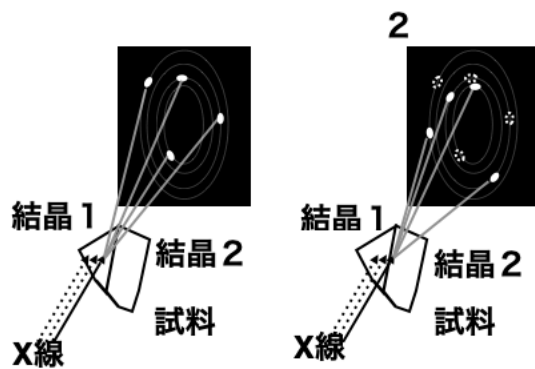
散乱によって発生する偽像

直線状のノイズ

不連続なシノグラムによるノイズについては、同じ鉱物の違うピークを組みあわせて多少軽減できる。また、画像に閾値をかけることで、散乱によって発生する偽像を軽減することも出来る。逆に、ビームのスポット径、10 μm の範囲内で結晶性が非常に悪い物の場合、回折光がリングとしてどの回転角でも現れるため、きれいなシノグラムになる。

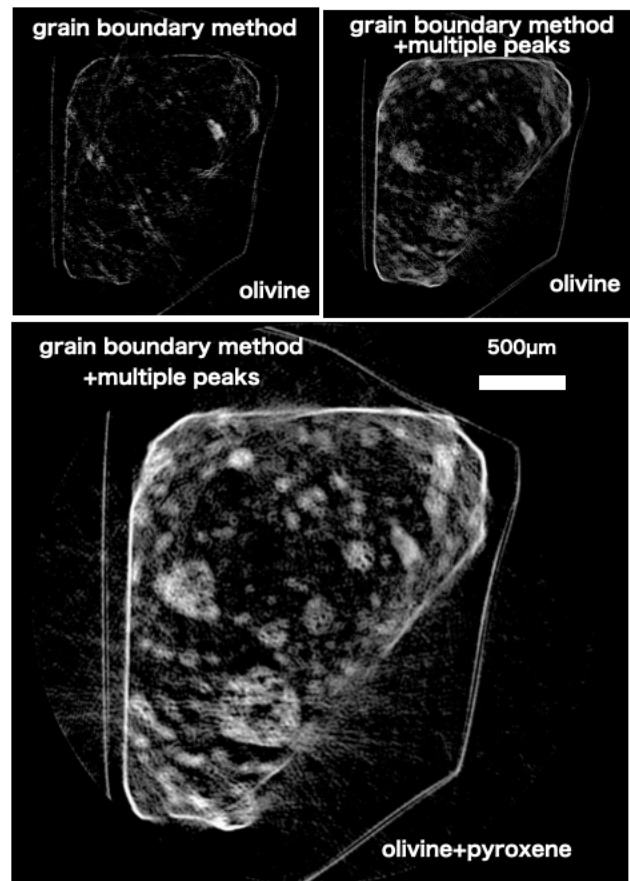
結晶性のよい鉱物の形状を捕獲するための手法として、**結晶粒界捕獲法**がある。この手法では、x軸に沿ってスキャン中、結晶粒の粒界を通ると、同じ結晶であってもX線回折のパターンが変わる事を利用し、その変化の勾配を輝度値として再構成する。

結晶粒界捕獲法



1. 結晶内をスキャンしている時は結晶方位が変わらないため、回折光が動かない

2. 結晶粒界をまたぐと、方位が変わるため同じ 2θ で別の位置に回折光が現れる



2. インストール

A. C言語プログラム

- ・ xrdCT-final.c # XRD-CTデータの展開、解析、回折像の作成、シノグラムの作成
- ・ xrdCTRing.c # xrdCT-finalが作成した回折像tiffから、1次元の強度プロットを作成する。
- ・ musinoUtil.c # 複数の回折ピークのシノグラムを一つにまとめる。

インストール

```
srcディレクトリで、  
make  
cp xrdCT-final xrdCTRing ~/bin
```

B. シェルスクリプト

- ・ xrdconv 一枚の回折画像から、一次元プロファイルを作成するための予備処理
- ・ xrdNano NanoCTセットアップでCTのスキャンによるXRDデータを取得した際の画像処理
- ・ xrdPrep hisファイルから、画像の一次元プロファイルを作成する。
- ・ xrdCarib 金線をつかってカメラ長、ビームスポット位置のキャリブレーションを行う
- ・ plotxrd.sh csvファイルから、 2θ の一次元プロファイルを作成する
- ・ xrdPlot csvファイルから、ピクセル距離のプロファイル及びピーク位置のマーキング
- ・ xrdCTAll xrdPrep後、XRD-CTの再構成を行う
- ・ xrdRing スキャンしたX線回折の、各ポイントの一次元プロファイルを作成する
- ・ xrdCTRec 複数のシノグラムから、スライス画像を再構成する。回転中心の修正用
- ・ xrdCTRecU 複数の回折ピークから、1枚の再構成画像を作成する。

上記を全てパスの通っているところにコピーする

C. その他

- ・ gnuplot、Imagemagick、<= apt-getから

3. 実験

1. セットアップ

○戸田研、平山グループ

上流から

集光用FZP (ANT ADM34、焦点距離30keV mm、37,7keV 1470mm)

ガラスキャピラリーの補正レンズ

OSA (NanoCTと併用)

ビームストップ (鉛??mm)

検出器 BM2 50mm + 105mm, (3 μ m/pixel)、蛍光体P43 10 μ m

○その他

上流から

集光用FZP (ANT ADM34、焦点距離30keV mm、37,7keV 1470mm)

OSA (NanoCTと併用)

ガードスリット

ビームストップ (鉛??mm)

XRD-CTの時はBM4の中心に設置。ビームスポットも中心に。

XRDのみの時は、BM4の下端に設置する。

検出器 BM4 105mm + 35mm, (19.5 μ m/pixel)、

蛍光体P43 50 μ m ※将来的には100 μ mにする。

○回転ステージ

XRD-CTは6000-8000ppsの高速回転を、長い時は10時間以上続ける。このため、スライドガイドの回転ステージでは故障の原因になる。ボールベアリングやエアベアの回転ステージに切り替える。

エアベアは、基本的には戸田研、平山グループのみが使用する。

ボールベアリングの場合、NanoCTに対して精度が足りないため、キャリブレーションデータをデータを取って（ヤモリテープ+金の玉で720度分NanoCTで測定）、ソフトウェアで補正する。

2. キャリブレーション

○XRD

以下の手順でカメラ長とピクセルサイズをキャリブレーションする

2-1. ユーザーと相談して、実試料を使って、見たい 2θ 範囲を回折像を見ながら決定する
実試料を使えない場合は、とりあえずメジャーを使って60mm(XRD-CT)か

120mm(XRD)に設定する。

- 2-2. 実試料を取り外す。
- 2-3. MicroCTモードで回転中心に金線を持って行く (ZはX線スポットの位置)
- 2-4. XRDモードに切り替える。
- 2-5. 試料を回転させて、回折が出来るだけ強く出ているところの画像を取得する。

撮影条件: 露光時間500ms、1x1 binning

2-6. 回折像から、ビームスポットの大体の位置を計算する。例えば、□を描くツールで回折リングをぴったり収まるように囲い、その□の中心を計算する

2-7. imgファイルを適当なディレクトリに保存して、Teratermでそこに移動する

2-8. 下記のコマンドで、カメラ長を計算する

xrdCarib 画像名 energy pixelsize spot-X spot-Y ビームストップサイズ

例 : xrdCarib gold.img 30 19.5 1024 1024 200

2-9. ディレクトリにL1が出来ているので、その中のjpgファイルを開き、金線の一番低角の回折ピークに緑のマークがついていることを確認する。また、この回折のピークが一番強度が高い事を確認する。

troubleシューティング

※金線の回折よりも低角側に緑のマークがついている場合、ビームストップサイズの値を大きくして、低角側を外して計算する

※また、intensityが低い場合も計算が失敗する。この時は、撮影条件を確認する。

(通常、金線の回折線の強度は300以上ある)

2-10. スポット位置のキャリブレーションを行う。コマンドの出力で、1st peak intensityの値を調べ、スポットの位置をX, Yどちらかを±2ずつ振ってみる。intensityの値が大きくなる方に動かし、X,Yともに最大になる位置まで移動する
スポット位置のキャリブレーションが出来たら、camera lengthに表示されたカメラ長 (mm)を記載する。

2-11. ピクセルサイズのキャリブレーションを行う。(poolサーバー未整備)

○回転ステージキャリブレーション

3. 撮影

3-1. CT撮影

あとで、XRD-CTデータと比較するため、まずCTデータを取得する。試料の関心部分をmicroCTの視野の中心に合わせる（XRDのビームのフォーカス位置）。出来るだけ広い視野で（試料全体が入るのが一番良い）CTデータをとる。再構成する。

3-2. モードチェンジ他

1. スキャン範囲を決める。

CT後、トリガーをinternalにもどして、Live画像で試料を確認しながら、スキャン範囲の決定を行う。XRDの場合はCH1で、XRD-CTの場合はCH2=0から±に対称に動かして画面の中心が関心領域をスキャンするように設定する。この時、必ず試料の外側から反対側の外側までをスキャン範囲にすること。また、余白をある程度余裕を持って設定すること（試料の外形と照らし合わせるために）

2. easy-CR-CTでXRD(-CT)にモードチェンジを行う。

3. Hipicを終了し、立ち上げ直す。この時、XRD用のカメラに切り替えること。

3-3. XRD (-CT)撮影

XRD - 一般的なパラメータ

カメラ長：60-100mm程度 (30keV-37.7keV)

ピクセルサイズ：19um (2048x2048 pixels)

投影数：300

試料サイズ：6mm以下

露光時間：500ms

XRD-CT - 一般的なパラメータ

カメラ長：60-100mm程度 (30keV-37.7keV)

ピクセルサイズ：76um (4x4 binning, 512x512 pixels)

投影数：300

試料サイズ：6mm以下

露光時間：50ms

撮影手順

- **XRD (NanoCTモード)**

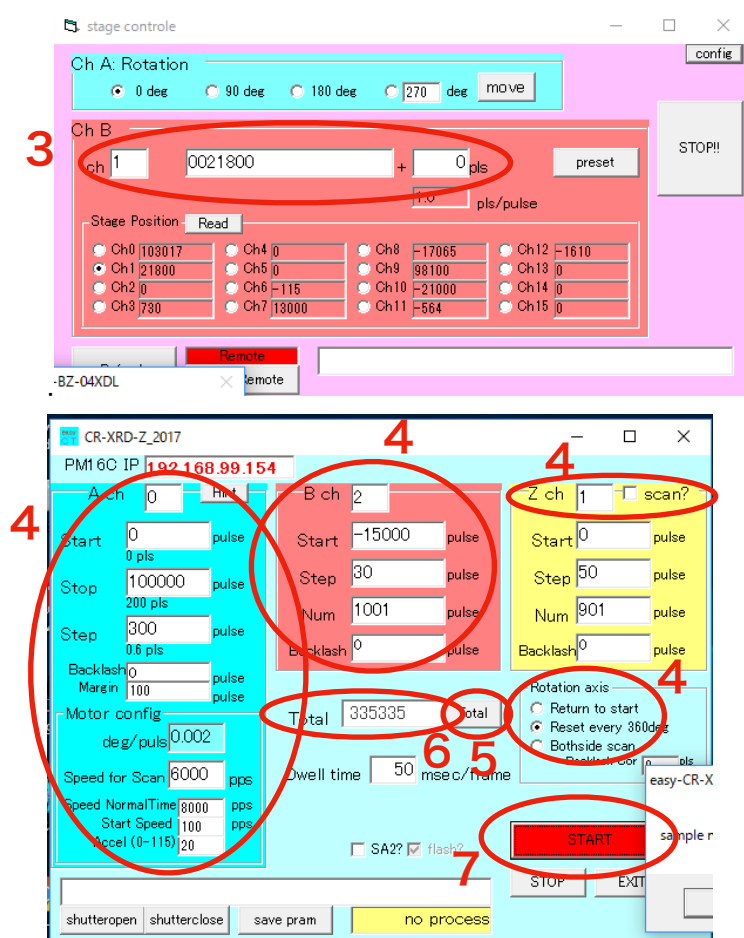
NanoCTのセットアップで、BM4を挿入してXRDを取得する。この場合、CTパラメータはNanoCTのものと全く同じで、撮影手順もNanoCTと同じ。この場合、試料の中心部分の断面のXRDしか取ることが出来ないが、短時間で測定することが出来る。

- **XRD (-CT) (2次元スキャン)**

2次元スキャン（ θ 回転+Z軸(XRD)、 θ 回転+X軸(XRD-CT)など）の場合、以下の手順で行う

1. easy-CR-CTを終了する。

2. CR-XRD-Z を立ち上げる



3. ピンクのWindowで2 Chを動かして、Hipicの画面でX線回折の様子を確認する。この時、設定したChの範囲で、最初と最後に回折光が消えることを確認する。
4. ブルーのWindowでパラメータをセットする。Achはspeed Normaltime以外はほとんど変更することはない。主にBchを設定する

A ch (一番左の青い欄) ※speed Normaltimeは毎回リセットされるので必ず修正すること

- ・ Start : 0
- ・ Stop 100000
- ・ Step 300 (投影数=300)
- ・ BackLash : 0
- ・ Margin : 100
- ・ Speed for scan : XRD=600, XRD-CT=6000
- ・ speed Normaltime : 8000
 ※8000 ppsで、100 step 0.8時間,
- ・ Start Speed : 100
- ・ Accel : 20

B ch (真ん中の赤い欄)

- ・ Start : (決定したスキャン範囲の一番マイナス側)

- ・ Step : (スキャン範囲の総パルス数/スキャン数)
- ・ Num : (スキャン数+1)。※0ステップをカウントするため、+1
- ・ BackLash : 0
- ・ ※三次元スキャンの時には、下記のZchのScan?をチェックを入れて、同じようにStart, Step, Numを設定する。

他

- ・ ZCHのScan?はチェックを外す (3次元スキャンで使用する)
- ・ Rotation axisはReset every 360degにチェックをいれる

5. 上記の設定が終わったら、Totalボタンを押す。

6. Hipicの設定を行う

- ・ Hipicの“No. ofLoops”に、CR-XRD-Zに表示された**Totalの枚数-1**を入力する。(最初のトリガーが撮影開始のトリガーで、画像保存のトリガーとしてカウントされないため)
- ・ Trigger sourceをsyncreadoutに変更。
- ・ XRDの場合、露光時間は500ms
- ・ XRD-CTの場合は4x4ビニング、露光時間50ms
- ・ Data Storageの Store toを、“HD Streaming Live only”に変更し、保存先を指定する。**※XRD-CTの場合は、ローカルのHDDを選択すること！poolサーバのストレージは、転送が間に合わず、枚数が少なくなる。**

7. 撮影をスタートする

- ・ HipicのTriggersourceをExternalにする。
- ・ Startボタンを押す。
- ・ CR-XRD-Zのスタートボタンを押す。保存先を決定して、OKを押す。この時、poolストレージの保存先を選択する。

8. 撮影終了後、以下を確認する

- ・ HipicのStartボタンが押せるようになっていて、Stopボタンが押せなくなっている(撮影が問題なく終了している)。この場合、規定の枚数取れている。
 ※もし、上記の状態になっておらず、右下の枚数を確認して足りない場合は、足りない枚数が10枚以下ならそのままStopボタンを押して終了して良い。多少なら問題ない。枚数が多い場合は再度撮影を実行する。
- ・ **XRD-CTの場合、ローカルに保存したhisファイルを、poolストレージにコピーする。**

4. 再構成

XRDとXRD-CTで使用するプログラムが異なるため、それぞれ必要な項目を参照

4-1. XRD-CT

1. データの保存先に移動する。この時、L0フォルダの一つ上の階層に移動する（L0フォルダには入らない）。
2. para.txtをコピーして保存する。これがない場合は問い合わせること。一度解析したデータには、必ずこのテキストファイルが存在する。
3. データの初期解析：XRD-CTを再構成するピークを抽出する。

xrdPrepプログラムを下記のように実行する。このプログラムは、スキャンポイントの中間（101スキャンしたなら、51点目）での300枚の回折画像の平均画像を作成する。また、その画像から、回折光をX線スポットの周りに円環積分し、 θ 方向の一次元の強度プロファイルに変換する。さらに、そのピーク位置を計算する。

```
xrdPrep L0 para.txt a.HIS A B Thr
```

コマンドの説明

xrdPrep : コマンド

L0 : 生データの入ったディレクトリを指定

para.txt : XRD測定のパラメータ（カメラ長など）を保存したファイルを指定

a.HIS : i0を何から取るか。XRD-CTの場合はa.HISが良い

A、B : ピークの検出条件。後述

Thr : 閾値。これを変更することで、回折画像のうち、輝度の高い部分のみを使うことができる。マイナスの値を指定すると、それ以下の輝度のみを使用する。

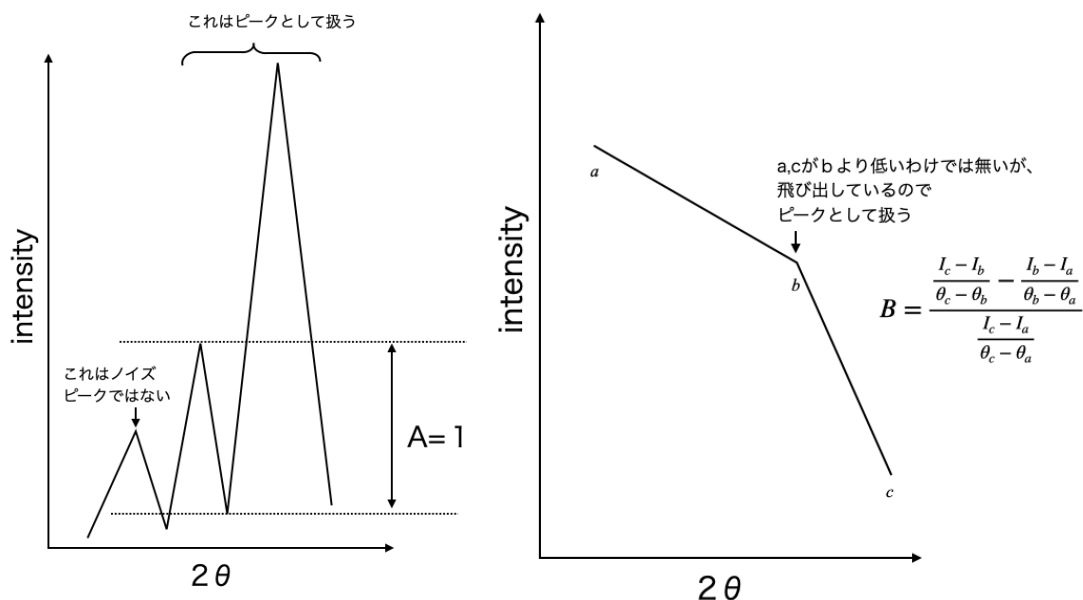
使用例 : xrdPrep L0 para.txt a.HIS 1 -0.7 0

※ピークの検出条件について

XRD-CTでは、どこのピークを用いてスライス画像を再構成するか、指定する。これを直接ファイルに手入力しても良いが、50以上のピーク位置を調べて手入力するのは大変なので、ピーク位置を自動検出して入力する。しかし、条件を適当に設定しないと、全くピークを検出できなかったり、必要以上に膨大なピークを検出して再構成に時間がかかったりする。このため、ピーク位置の検出に対して、適切な条件を与えるためのパラメータとなる。以下が、条件パラメータの意味である。

A : 利用するピークの強度の閾値で、0.1から10000程度の値を指定する。ピークが発見された時、その両側のポイントからの立ち上がりを指定する。1の場合、ある点の強度が両側のポイントと比べて1以上大きければ、ピークとして認識する。それ以下はノイズとしてピーク処理しない。

B：強度が両側のポイントで落ちているような明確なピークではないが、肩のように曲率が負になっている（斜面に出っ張りがあるような状態）をピークとして扱うための条件を指定する。-10ぐらまでの負の値を指定する。数字が小さいほど（負の方向に大きいほど）、出っ張りの出方が大きなものだけを扱う。数字が大きいと（正の方向に大きいと）、小さな出っ張りもピークとして扱う。できるだけ多いポイントを解析したい場合、この数字を正の方向に大きくすると良い。



AとBのパラメータの説明

コマンドを実行後、Teratermに撮影条件と得られた強度プロファイルの中の強度が出力され、L0と同じディレクトリ内にL1フォルダが作成される。その中に幾つかの画像とテキストファイルが保存される。jpgファイルのピークの検出結果を検証して、目的のピークに緑のマークがついているかどうか（検出されているかどうか）を調べ、検出条件パラメータを調節する。

○コマンドの出力例

```
N=1001,M=300, bps=16        <= 画像のピクセル数と投影数、bit数
center = 251,241,900.539326 <= スポット位置xyと、強度(ここでは900ぐらい)
68 peaks found               <= 検出されたピーク数
```

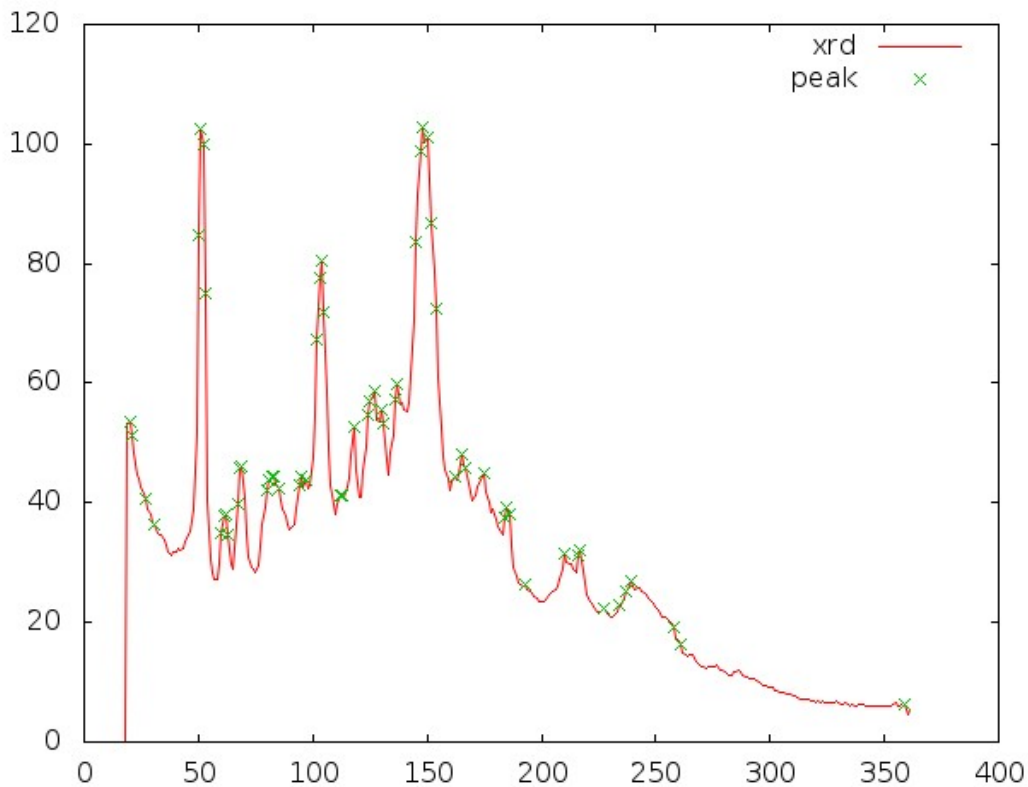
○L1の中身

```
ring-0000-pos0001-data.txt      <= 検出したピーク位置の情報
ring-0000-pos0001.tif-251-241-2theta.jpg <= 2θ表記の強度プロファイル
                                       (ピーク検出表記なし)
ring-0000-pos0001.tif-251-241.csv <= 強度プロファイルのcsvファイル
ring-0000-pos0001.tif-251-241.jpg <= ピクセル表記の強度プロファイルと
                                       ピーク検出結果（緑のマーク）
```

○csvファイルの説明

1-4行目 実験条件

5-END表記行まで ピクセル、 2θ 、d-spacing、強度の順の強度プロファイルデータ
END以降 検出したピーク位置の情報



強度プロファイルと検出したピーク情報

4. 再構成

- ・ xrdCTAll

xrdCTAllプログラム を下記のように実行する。このプログラムは、xrdPrepで得られた各ピークに対応したスライス画像を再構成する。

```
xrdCTAll L0 para.txt 0
```

最後の0はxrdPrepと同様に、回折光の処理の際に使用する閾値。

再構成に要する時間はピークの数による。環境にもよるが、おおよそ1スキャンポイントで1ピークあたり1秒、60ピークなら、1スキャンポイント60秒程度かかる。

1000スキャンポイントなら、60000秒、17時間ほどになる。

終了後、L0と同じディレクトリにL2ディレクトリが作成されており、その中にxrdCTAllのコマンドで指定した閾値4桁の数字のフォルダが作成されており、その中に、以下のディレクトリとファイルが作成されている。

```
rec/  
plots/  
sino/
```

<= 再構成画像

<= 強度プロファイルと、再構成画像の合成

<= 再構成に必要なシノグラム

rings/	<= 再構成に利用したピークの回折像
ring-0000-pos0001.tif-?-?.csv	<= 強度プロファイルのcsvファイル
ring-data.txt	<= ピーク情報

- ・ 回転中心の校正

再構成データのうち、rec内部にある再構成像を確認して、回転中心が合っているかどうかを確認する。この時、回転中心がずれているようなら、以下のコマンドで回転中心を修正することができる。

xrdCTRec sinoフォルダのパス 回転中心 ピクセル数 投影数 オフセット
 例：xrdCTRec L2/0000/sino 500 1001 300 12

オフセットは300投影なら12で固定。一枚だけ再構成画像が現在のディレクトリに作成されるので、回転中心が合っているかどうかを確認する。

回転中心が合ったら、xrdCTAllプログラム を下記のように実行する。これで、すべての回折画像が再構成され、L2/0000/recとL2/0000/plotsに保存される。

xrdCTAll L0 para.txt 0 -

最後にハイフンが入るだけ。

※再構成画像の説明

一つの回折ピークにつき、ファイル名に-gbがあるものとないもの、2枚の再構成画像が作成される。gbないファイルは、通常の再構成画像で、gbがついたものは、結晶粒境界捕獲法で作成された画像になる。

4-2. XRD

A. 一枚の画像から

1. データの保存先に移動する。この時、

B. NanoCTモードでの1点スキャンから

1. データの保存先に移動する。この時、

C. 2次元スキャンデータ

1. データの保存先に移動する。この時、