

# 特別講演

□学術功績賞受賞記念

## 中性子回折による鉄鋼の組織制御と特性の研究

Neutron Diffraction as a Tool for Research on Microstructures and Properties of Steels

友田 陽

Yo Tomota

茨城大学 大学院理工学研究科  
応用粒子線科学専攻 教授



\* 脚注に略歴

### 1 はじめに

中性子ビームを用いると他の方法では検出できない情報が測定できるという大きな魅力があり、近年、中性子散乱の生命・物質科学への利用が活発になりつつある。原子の重さの約半分は中性子が占めるので、中性子は我々の体に $10^{28}$ 個程度存在する身近な粒子である<sup>1)</sup>。中性子散乱実験には従来から原子炉中性子源が用いられてきたが、近年は加速器中性子源へ替わりつつある。国内では、茨城県東海村に日本原子力研究所(原研)と高エネルギー加速器研究機構(高エネ機構)が共同で大強度陽子加速器研究施設(Japan (Joint) Proton Accelerator Complex: J-PARC)<sup>\*1</sup>を建設中<sup>3)</sup>であり、完成すれば米国オークリッジに建設中の加速器中性子源(SNS)と並ぶ世界最高性能の中性子散乱研究施設となる。J-PARCでは産業利用の促進を目標のひとつに掲げているので、鉄鋼はじめ材料研究への活用が期待されている。

我々は、1992年に京都大学原子炉実験所(京大炉)において、Al基複合材料や鉄基2相合金の残留熱相応力の測定を開始した<sup>3-7)</sup>。そこでチェコ共和国核物理研究所(NPI)の研究者と知り合い、京大炉よりもビーム強度の高いNPIにおいて引張圧縮変形中のその場中性子回折実験を始めた<sup>8-13)</sup>。これらの経験から中性子回折は鉄鋼材料の組織と特性の研究にきわめて有力な実験方法であり発展の可能性が大きいという確信を持ち、高エネ機構<sup>14, 15)</sup>や原研<sup>16, 17)</sup>に通うようになった。現在、原研は国内で残留応力分布を中性子回折で測定できる唯一の施設である。京大炉、NPI、原研は原子炉中性子源であり、モノクロメーターにより波長を一定にして回折角度を測定する(角度分散法)のに対し、高エネ機構では加速器によるパルス中性子を用いた飛行時間法で測定する。飛行

距離38 mの粉末解析装置SIRIUSの分解能は0.1%と高く、加熱、冷却、力学的試験中等のその場回折実験が可能である。本稿では、最近の測定例を紹介し中性子利用の魅力を述べたい。

### 2 中性子回折から得られる組織・力学情報

中性子回折で得られたプロファイルの例をFig.1に示す。Bragg回折は(1)式で表され、角度分散法では波長( $\lambda$ )を一定にして回折角度( $\theta_{hkl}$ )を測定すれば格子面間隔( $d_{hkl}$ )が求められる。一方、飛行時間法では、検出器の位置( $\theta_{hkl}$ )を固定して中性子の到達する時間から $\lambda$ を求め(1)式より $d_{hkl}$ を算出する。

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \dots\dots\dots (1)$$

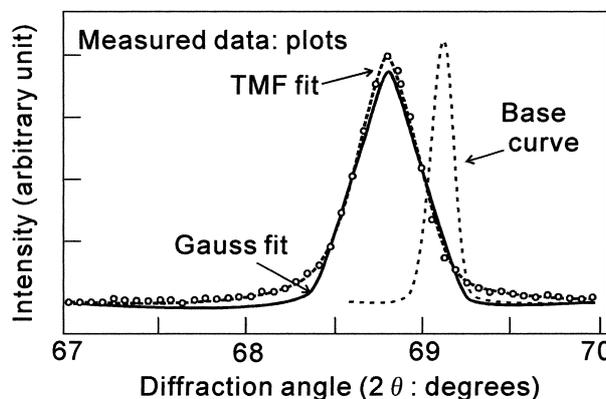


Fig. 1 Neutron diffraction profiles obtained by the angler dispersion method and analysis<sup>11)</sup>

\* 昭和47年3月京都大学大学院工学研究科修士課程(金属加工学専攻)を修了後、同年4月に茨城大学工学部助手に採用され、昭和56年助教授、平成3年に教授に昇任し、現在に至っている。この間、昭和53年に京大工学博士の学位を授与された。  
\* 1 J-PARCは2007年完成予定で、中性子散乱利用の物質・生命科学施設、ニュートリノ等の原子核・素粒子実験施設および長寿命核廃棄物処理(短寿命化)の核変換実験施設からなる<sup>2)</sup>。

応力が作用し格子が歪むと  $d_{hkl}$  が変化するのでプロファイル位置が移動する。無応力状態の  $d_{hkl}^0$  が既知であれば、それを標点間距離として  $\theta_{hkl}$  (角度分散法) あるいは  $\lambda$  (飛行時間法) の変化から格子面間隔変化が (1) 式によりわかり、(2) 式より弾性ひずみ ( $\epsilon_{hkl}$ ) が算出される。

$$\epsilon_{hkl} = \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}^0} = \frac{d_{hkl} - d_{hkl}^0}{d_{hkl}^0} \dots\dots\dots (2)$$

塑性変形を受けた材料の回折プロファイルの幅は広がる。この幅広がりの中には①マイクロひずみ (転位など格子欠陥による局所的な弾性ひずみ (応力)) と②ブロックサイズ (コヒーレントに回折する領域 (結晶粒や転位セル) の大きさに依存) がある。Fig.1は焼鈍された純鉄 (base curve) と伸線加工 (真ひずみ1.4) を施したパーライト鋼の角度分散法による回折プロファイルである。少量の加工により転位密度が増えた場合はガウス関数でほぼ近似できるが、図の伸線材の場合はかなり一致が悪い。これは強伸線パーライト鋼ではブロックサイズが小さいためである。そこで、マイクロひずみとブロックサイズの両方を考慮した合成関数でフィッティングすること (TMF fit) によって、転位密度と転位セルサイズを推定することができる<sup>7)</sup>。プロファイル解析から弾性ひずみ (応力)、転位密度および転位セルサイズを測定することは、X線回折の場合と基本的に同じである。異なる点は、X線が表面近傍の状態のみを対象とするのに対して、中性子は20 mm程度 (鋼の場合) までの試料全体の平均値や試料内部の領域の測定が可能なことである。

### 3 中性子回折による応力測定

casting, plastic processing, and heat treatment are applied to steel components, residual stresses exist. First, internal stresses are distributed within grains, originating from internal stresses, and are called the 3rd residual stress<sup>18)</sup>. In multi-crystalline materials or 2-phase alloys, there are grain boundaries or constituent phase boundaries where misfit strains (plastic strains, transformation strains, thermal strains, etc. non-elastic strains) exist, and particle stresses or phase stresses are generated. These are called the 2nd residual stress. Strain gauges are used to measure macroscopic stresses, which are called the 1st residual stress, and are used in mechanical design, etc. The 3D stress state is expressed by 6 components, so it is necessary to measure the strain in 6 directions. However, usually, the principal directions are assumed from the beginning, and the 3D strain ( $\epsilon_{11}$ ,  $\epsilon_{22}$ ,  $\epsilon_{33}$ ) is measured, and the macroscopic stress and the relationship between the average strain of the grain population and the backscattering elastic coefficient (called  $E$  (backscattering Young's modulus) and  $\nu$  (backscattering Poisson's ratio)) are used, and the 1st residual stress is calculated from (3) (omitted  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{33}$  by changing 1→2→3).

$$\sigma_{11} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} [(1-\nu)\epsilon_{11} + \nu(\epsilon_{22} + \epsilon_{33})] \dots\dots\dots (3)$$

In regions with large plastic strain, the influence of the 2nd residual stress is significant, so particle stresses and phase stresses must be considered to evaluate the 1st residual stress.

Figure 2 and 3 show the measurement example of a steel bar quenched after induction heating<sup>19)</sup>. The cross-sectional observation and hardness distribution measurement show that the surface is about 2.5 mm deep martensite. In the X-ray stress measurement method, the surface is gradually electrolytically polished while measuring the plane stress state (hoop and axial directions). Considering stress relaxation during polishing, the 3D stress state before polishing is calculated and determined, such as the radial direction in Fig. 2. In complex parts, this calculation is difficult. On the other hand, neutrons penetrate to the interior, so the strain in 3 directions is measured, and the 3D stress state can be determined. Recently, VAMAS-20<sup>20)</sup>

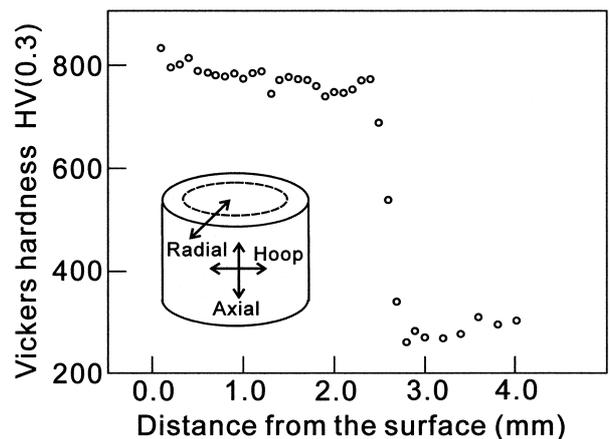


Fig.2 Hardness distribution within the cross section of an SM440 steel bar quenched after induction heating and the co-ordinate employed for stress measurement<sup>19)</sup>

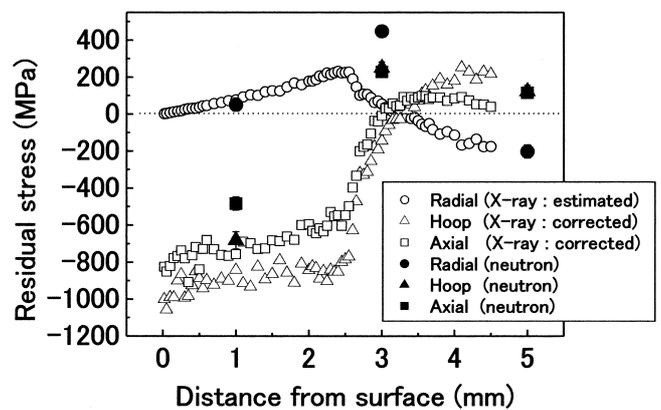


Fig.3 Residual stress distribution measured by X-ray and neutron diffraction methods<sup>19)</sup> for the cross section of the specimen in Fig.2

よって、各国の中性子散乱施設で同一試料を用いたラウンドロビン試験が行われ測定方法の標準化が検討された。まだまだ測定方法の改善が望まれ、測定体積を小さくすることや測定精度を上げる工夫が進められている。

一方、第2種残留応力は負荷状態では平均内部応力とも呼ばれ材料工学的に重要である。Fig.4は角度分散法を用いてフェライト ( $\alpha$ )-オーステナイト ( $\gamma$ ) 2相合金における引張圧縮変形途中に中性子回折プロファイルを求め、軟質  $\gamma$  相 (111) 粒群と硬質  $\alpha$  相 (110) 粒群の平均弾性ひずみ変化を測定した結果である<sup>10)</sup>。 $\gamma$  相の降伏により  $\alpha$  相の応力が増加すること (相応力の発生) や相応力により2相合金ではパウシinger効果が大きくなることが図から理解できる。このよ

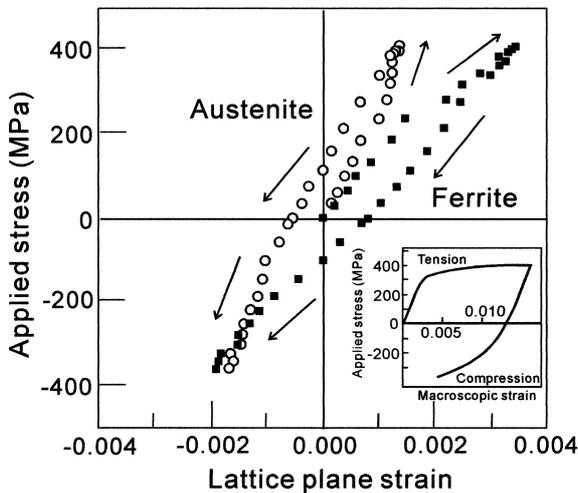


Fig.4 Lattice plane strains as a function of the applied stress measured by *in situ* neutron diffraction during tension-compression test for an  $\alpha$ - $\gamma$  duplex stainless steel<sup>10)</sup>

うな塑性変形に伴う相応力は、単相多結晶では結晶方位に依存した粒応力として発生し、結晶粒径の影響も受ける<sup>13)</sup>。

パーライト鋼の強度と加工硬化も引張変形中のその場中性子回折により明瞭に示される。Fig.5にパーライト鋼の引張変形に伴うフェライトとセメンタイトの弾性ひずみを飛行時間法により軸方向と径方向を同時に測定した結果を示す<sup>19)</sup>。負荷応力がフェライトの降伏強さを超えるとフェライトの弾性ひずみの増加が止まり、セメンタイトの弾性ひずみが急激に増加している。すなわち、相応力の発生 (応力分配) により大きな加工硬化が現れることが実証された。また、(b)、(c) にみられるように、フェライトブロック方位の影響、すなわち粒応力が相応力に重なっているようである。Fig.6に

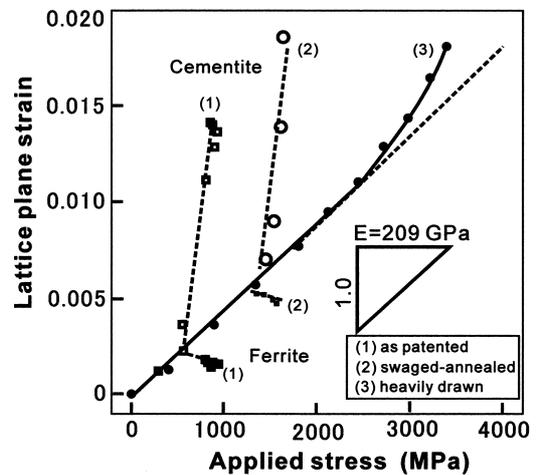


Fig.6 Lattice plane strains in ferrite and cementite along the axial direction as a function of the applied stress measured by *in situ* neutron diffraction during tensile test for three pearlitic steels<sup>17, 19, 22)</sup>

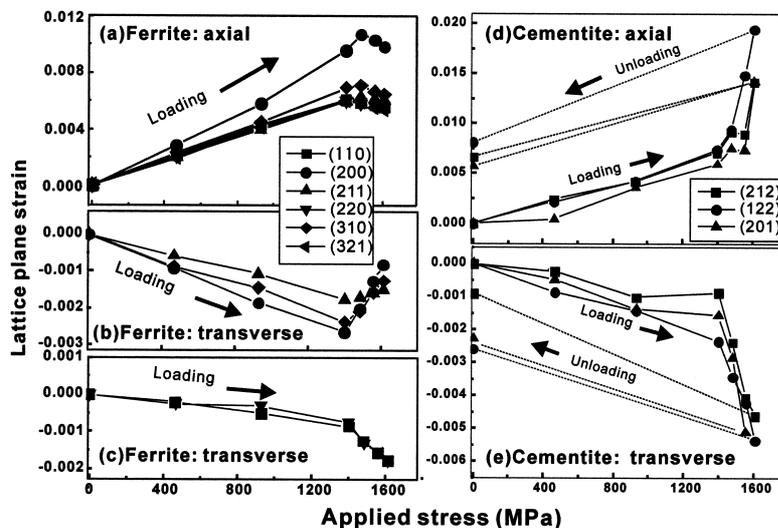


Fig.5 Lattice plane strains in ferrite and cementite along the axial and transverse directions as a function of the applied stress measured by *in situ* neutron diffraction during tensile test for a pearlitic steel<sup>21)</sup>: (a) ferrite, axial; (b) (c) ferrite, transverse; (d) cementite, axial; and (e) cementite, transverse.

は、ラメラ間隔や集合組織の異なる2種類のパーライト鋼と真ひずみ4.0まで強伸線加工したパーライト線材の例を示した<sup>16, 21, 22)</sup>。前二者では、フェライトの弾性ひずみは負荷応力が降伏強さを超えると増加が停滞している。一方、伸線材では負荷応力3.4 GPaまでフェライトのひずみは増加し続け、弾性ひずみは2%程度に達する。しかも、高応力域ではフックの式から偏倚し非線形な応力-ひずみ関係を示す。この領域で負荷応力を増減させても可逆的なので、非線形弾性変形挙動を観測していると考えられる。本来、原子間結合ポテンシャルは非線形であり、ひずみの小さい領域を直線近似するのがフックの式であるから、3 GPaを超えるような高応力域で非線形挙動が現れても不思議ではない。強伸線加工によってセメントタイトの大部分が分解するので、このような線材ではフェライト母相自体が超微細粒化して強化されている。

#### 4 弾塑性変形中のその場中性子回折による組織因子 (集合組織、転位密度、ブロックサイズ、相変態率等) の測定

塑性変形に伴う転位密度やセルサイズの変化は、電顕観察やX線回折で測定されることが多いが、自由表面の影響が強く現れるのでバルク平均を知るには中性子回折の方が有効である。たとえば、動的ひずみ時効は転位密度の増加に起因することが引張変形中その場中性子回折により明らかにされている<sup>12)</sup>。また、集合組織の測定は、X線では透過と反射の結果をつなぎ合わせる等の処理が必要になるが、中性子回折では試料全体を回転させ補正なしに精度の良い結果が得られる。TRIP型DP鋼では引張変形や研磨によって表面近傍は内部より応力誘起マルテンサイト変態を起こしやすいので、試料全体の変態挙動を知るには中性子回折の方が有効であった<sup>23)</sup>。また、炭素の濃縮したオーステナイトは変形初期には硬質相として振る舞い変形後期に変態することが、引張変形中のその場中性子回折から明らかにされた<sup>23)</sup>。さらに、鉄基形状記憶合金のマルテンサイト変態・逆変態と形状記憶の挙動も観察されている<sup>8)</sup>。応力・温度・ひずみの連成現象を扱うマイクロメカニクスにおける巨視的平均値の測定には中性子回折が適している。

#### 5 加熱冷却中のその場中性子回折による 熱膨張、相変態、析出、回復、再結晶等の測定

飛行距離を長くすることによって高分解能回折実験ができる。今では放射光を使えばX線でも検出可能と思われるが、これまで不明であった低炭素鋼マルテンサイトの正方晶軸比変化を高分解能中性子回折で追うことができた<sup>24)</sup>。Fig.7は

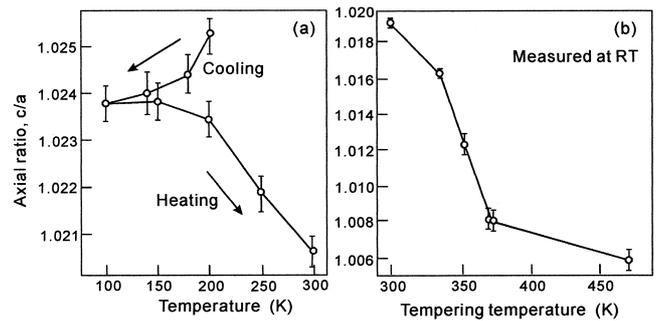


Fig.7 Axial ratio,  $c/a$ , of a body-centered-tetragonal martensite as functions of (a) temperature and (b) tempering temperature for a Fe-30Ni-0.2C alloy<sup>24)</sup>

Ms点が室温以下にあるFe-30Ni-0.2C合金を冷却しながら測定した結果である。高エネルギー機構のSIRIUSを用いると焼入れマルテンサイトの回折ピークには明瞭な分離が認められた。Fig.7 (a) でみられるように、Ms点直下で生成したばかりのマルテンサイトは軸比が大きいが冷却とともに減少する。このことは、低温でも炭素原子が動き、先に生成したマルテンサイトが焼戻されていることを意味する。冷却後に室温まで加熱すると軸比はさらに減少した。中高炭素鋼の焼戻し第一段階では「 $\epsilon$ 炭化物が生成され母相は0.2 mass % Cマルテンサイトになる」と説明するテキストが多く、「0.2 mass % Cマルテンサイトの焼戻し第一段階では何が起これるか?」という素朴な疑問が残されていた。本試料(0.2 mass % C)を373Kに加熱した後に室温で測定したところFig.7 (b) に示すように軸比は大きく減少した。

中性子回折装置は大型なので、荷重負荷、高圧、加熱・冷却や磁場発生装置、さらには水素チャージセル等の実験装置を組み込むことが比較的容易である。我々は、直接通電加熱による加工熱処理シミュレータと中性子回折を組み合わせる準備を進めている。現在の中性子源ではビーム強度が弱いので高温の拡散変態(相分率、結晶方位、転位密度、粒径等)を秒単位で時分割測定することはむづかしいが、ビーム強度が桁違いに大きくなるJ-PARCでは夢物語ではなくなる。

#### 6 今後の発展に向けて

中性子はX線に比べてビーム強度が弱いので長時間測定を要するのが難点である。しかし、J-PARCの中性子ビーム強度は従来の約100倍に設計されているので、現在の常識の延長線上で予想できる数倍の強度の世界とは異なり、新しい世界が誕生する可能性がある。したがって、他の実験手法と相補的に用いることにより今後ブレイクスルーできる研究課題が多いと思われる。たとえば、秒以下の時分割測定で解析に十分な回折プロファイルが得られるようになれば加工熱処理

シミュレーターによる組織制御研究の強力な実験手段となり、材質予測・制御への貢献が期待される。さらに、小角散乱による階層的組織不均一性の評価に基づく材料設計、反射率測定による固体内界面のナノ構造解析や摩擦・磨耗現象の研究、ラジオグラフィによる機械等の透過観察、即発 $\gamma$ 線分析による極微量化学分析等、中性子を用いることにより初めて可能となる測定が多くあり、手法の高度化が進められている。J- PARCの建設に関連して基礎科学を専門とする研究者達も産業利用研究にきわめて積極的である。そのような状況下において、日本鉄鋼協会「材料の組織と特性」部会では「中性子および放射光散乱を利用する鉄鋼材料の研究」フォーラム(主査:友田 陽)の活動を本年度から開始した。興味をお持ちの方はお気軽にご参加下さい(連絡先:tomota@mx.ibaraki.ac.jp)。なお、本研究の一部は日本鉄鋼協会戦略的研究課題(平成15、16年度)として実施しているもので、関係各位に深く感謝する。

#### 参考文献

- 1) 鳥居周輝:まてりあ, 42 (2003), 592.
- 2) J- PARC home page : [http://jkj.tokai.jaeri.go.jp/index\\_j.html](http://jkj.tokai.jaeri.go.jp/index_j.html)
- 3) 大貫貴久, 友田陽, 小野正義:日本金属学会誌, 60 (1996), 56.
- 4) 大貫貴久, 藤田元大, 友田陽, 小野正義:日本金属学会誌, 62 (1998), 261.
- 5) Y.Tomota, M.Fujita, T.Ohnuki, S.Harjo and T.Suzuki : Z.Metallkd, 91 (2000), 1052.
- 6) 友田陽, Rudiono, S.Harjo, 徳村憲一, 佐藤英男, 小野正義:熱処理, 38 (1998), 174.
- 7) S.Harjo, Y.Tomota and M.Ono : Acta mater., 47 (1999), 353.
- 8) Y.Tomota, S.Harjo, P.Lukas, D.Neov and P.Sittner : Journal of Metals, 52 (2000), 32.
- 9) S.Harjo, Y.Tomota, P.Lukas, M.Vrana, D.Neov, P.Mikula and M.Ono : Acta mater., 49 (2001), 2471.
- 10) S.Harjo, Y.Tomota, P.Lukas, M.Vrana, D.Neov, P.Mikula and M.Ono : ISIJ Int., 42 (2002), 551.
- 11) Y.Tomota, P.Lukas, D.Neov, S.Harjo and Y.R.Abe : Acta mater., 51 (2003), 805.
- 12) Y.Tomota, P.Lukas, S.Harjo, J-H.Park, N.Tsuchida and D.Neov : Acta mater., 51 (2003), 819.
- 13) T.Ono, Y.Tomota, P.Lukas, D.Lugovyv, D.Neov, N.Tsuchida and K.Nagai : Materials Science and Technology, 20 (2004), 121.
- 14) S. Harjo, Y. Tomota, S. Torii and T. Kamiyama : Materials Transactions, 43 (2002), 1696.
- 15) 鳥居周輝, 友田 陽, 鈴木徹也, 朴 鍾皓, 及川健一, 神山 崇:日本機械学会論文集, A 68-675 (2002), 1540.
- 16) Y.Tomota, O.Watanabe, A.Kanie, A.Moriai, N.Minakawa and Y.Morii : Materials Science and Technology, 19 (2003), 1715.
- 17) 蟹江厚臣, 友田 陽, 鈴木徹也, 盛合 敦, 皆川宣明, 森井幸生:材料, 53 (2004) 7, 印刷中
- 18) たとえば, P.J.Withers and H.K.D.H.Bhadeshia : Materials Science and Technology, 17 (2001), 355.
- 19) 徳田玄聖, 友田 陽, 川寄一博, 盛合 敦, 皆川宣明, 森井幸生, 未発表
- 20) VAMAS-20 ; <http://www.risoe.dk/vamas-twa-20/>
- 21) A.Kanie, Y.Tomota, T.Suzuki, S.Torii and T.Kamiyama : CAMP ISIJ, 16 (2003), 1453.
- 22) Y.Tomota, T.Suzuki, A.Kanie, Y.Shiota, M.Uno, A.Moriai, N.Minakawa and Y.Morii, unpublished work
- 23) Y.Tomota, H.Tokuda, Adachi, Wakita, A.Moriai, N.Minakawa and Y.Morii, unpublished work
- 24) H.Tokuda, S.Torii, Y.Tomota and T.Kamiyama : KENS Report, (2004), 116.

(2004年4月21日受付)