

展望

中性子の鉄鋼研究への応用-4

中性子その場回折実験による鉄鋼の相変態解析

Phase Transformation Analysis for Steels by Using *in situ* Neutron Diffraction

友田 陽

Yo Tomota

徐 平光

Pingguang Xu

茨城大学 大学院理工学研究科
応用粒子線科学専攻 教授

同上 ベンチャービジネスラボラトリー
研究員

1 はじめに

鉄鋼材料の機械的特性はマイクロ組織に敏感であり組織制御が重要な技術課題である。そのため、種々な顕微鏡観察やX線回折等による高度な組織解析技術が発展してきた。そして、鉄鋼製造プロセス中の組織形成過程を実験で調べると同時に、計算工学シミュレーションで組織形成を予測する研究が盛んに行われている。そこでは、マイクロ組織因子の平均値や分布をその場測定することが望まれる。高温で進行する相変態挙動を追うためには、試料を急速冷却し高温組織を凍結して室温で顕微鏡観察されることが多い。しかし、通常の鋼では高温のオーステナイトは急速冷却によってマルテンサイトになるため、高温状態を推定するしかない。加工熱処理プロセス (TMCP) 中や溶接中に何が起きているのか、直接に観察・測定したいという要望はきわめて強い。しかし、従来の実験方法ではセンチメートルオーダーの巨視的平均値を、高温プロセス中にその場測定することは困難である。ところが、中性子散乱・回折を用いると、 $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ 程度の大きさを対象にして定量的にその場測定することが可能になる。溶接などに関して放射光を用いたその場測定が試みられ興味深い結果が得られつつあるが、透過能という点では中性子ビームが格段に優れている。また、中性子の磁気散乱を利用して、キューリー点の異なるフェライトとセメンタイトや常磁性のオーステナイトを識別して相変態の核生成・成長を追える可能性もある。残念ながら現在の中性子源のビーム強度は弱いので時分割測定で速い反応を追うことができないが、本シリーズ冒頭における紹介¹⁾のようにJ-PARC (大強度陽子加速器施設) やSNS (米国Oakridge) に導入される新しい装置を利用すればこの点が大きく改善される。本稿では、これまで既存の実験装置を駆使して測定対象や方法を工夫して行われた先駆的な研究の例を紹介し、次世代中性子源の登場が拓く画期的な測定技術の発展を期待したい。

2 熱膨張・収縮および熱応力

Fe-C合金のフェライト、オーステナイトおよびセメンタイトの格子定数の温度依存性がChalk River (カナダ) のReed, Rootらによって角度分散法で測定された²⁻⁴⁾。彼らはモノクロメータを用いて中性子波長を0.15027 nm (あるいは0.23669 nm) とし、800本の位置敏感検出器を用い、試料照射体積は約 1000 mm^3 、 10^{-6} MPa の真空下で所定の温度に到達後10分保った後に測定時間20分で、 2θ が60度から93度の範囲の回折プロファイルを求めた。格子定数の温度依存性はその場X線回折によっても求められるが、試料位置設定、温度制御およびバルク平均値の点において中性子回折の方が精度が高いと思われる。彼らはFe-0.3, 0.4, 0.6, 0.8 mass % C合金の863-1253Kにおける測定結果からオーステナイト (γ) とフェライト (α) の格子定数 (a_γ , a_α) をまとめて次式を得ている。

$$a_\gamma = (3.6308_6 + 0.0035_1 C_\gamma) \{1 + (24.9_2 - 2.8_4 C_\gamma) \times 10^{-6} [T - 1000]\} \dots (1)$$

$$a_\alpha = 2.8863_4 \{1 + 17.5_5 \times 10^{-6} [T - 800]\} \dots (2)$$

ここで、格子定数の単位はÅ、 T は温度 (K)、 C_γ は炭素濃度 (mass %) である。

また、Fe-2.77 mass % C合金 (白鉄) を用いて473~1073Kの熱膨張挙動をその場中性子回折により測定しセメンタイトの挙動を追った。a, b, c軸の熱膨張率は互いに異なり、873K以下ではそれぞれ約 1.66×10^{-5} , 1.73×10^{-5} , $1.56 \times 10^{-5} \text{ (K}^{-1}\text{)}$ であり、873K以上では約 1.37×10^{-5} , 2.48×10^{-5} , $1.20 \times 10^{-5} \text{ (K}^{-1}\text{)}$ となったので、高温で結晶構造が変化すると示唆されている⁴⁾。前述のフェライトおよびオーステナイトの熱膨張測定結果も用いると、パーライト変態は約0.4%の膨張を伴うことになり、0.4 mass % C合

金の実測値と良く一致する⁴⁾。

セメンタイトは鉄鋼材料において重要な相であるばかりでなく、地球の内核をなす主物質かもしれないという仮説があり単体としての物性が注目されている^{5,6)}。上記鉄中のセメンタイトは他の構成相の影響(熱応力)を受けるので単体で測定することが好ましい。Harjoらはメカニカルミリング粉末を放電プラズマ焼結することによって得られたセメンタイト⁷⁾を粉碎してバナジウム容器に装填し、中性子回折飛行時間法を用いて、図1のような回折プロファイルを求め、リートベルト法を用いて格子定数を精密化した⁸⁾。試料を加熱しながら測定した結果から熱膨張率を求めた結果が図2である。キュリー点以下では磁気異方性に起因して斜方晶の軸によって熱膨張挙動が大きく異なることが特徴である。図には、梅本らがセメンタイトバルク材を熱膨張計で測定した結果⁷⁾も示した。また、Mnを添加したセメンタイトの結果も示してあり、キュリー点の影響が明瞭にみられる。さらに高温まで加熱するとセメンタイトが分解する(詳細は解析中)。

鉄鋼材料のほとんどは複合組織状態であり、温度変化に伴い構成相間には熱膨張率の差に起因した内部応力が発生する。熱処理後に残留した熱相応力は本展望シリーズで鈴木と菅蒲による解説⁹⁾のように第二種応力と呼ばれる。このような相応力をX線回折で求めようとすると試料表面(平面応力場)の影響が大きく精密な測定が困難である。そのため、種々な複合材料や2相合金に関する中性子応力測定が盛んに行われ、各種マイクロメカニクスモデルの実証が行われている^{10,11)}。鉄鋼材料では $\alpha-\gamma$ 2相ステンレス鋼がこの測定に適しており、Harjoらは角度分散法で焼入れ後の構成相の平均熱残留応力(相応力)を測定し、Eshelby-Mori-Tanakaの平均場モデルによる推定と良く一致することを示した¹²⁾。さらに、彼らは飛行時間法を用いて再実験を行い、熱応力による各構成相の格子面ひずみは測定した(hkl)面によっても変化することを示した¹³⁾。単相材料であっても結

晶の方位によって熱的あるいは弾塑性異方性が存在すると、[hkl]結晶粒群間で内部応力が生じる(粒応力)。多相材料では構成相間の特性の差に起因する相応力が粒応力に重畳しており、中性子回折を用いるとこれらの応力による弾性ひずみを評価できる。

3 マルテンサイト(無拡散)変態および焼戻し

Ms点が室温以下にある非恒温(athermal)マルテンサイト変態は冷却によって変態が進行するので、温度をステップ的に変化させながら各保持温度で時間をかけて統計を上げた

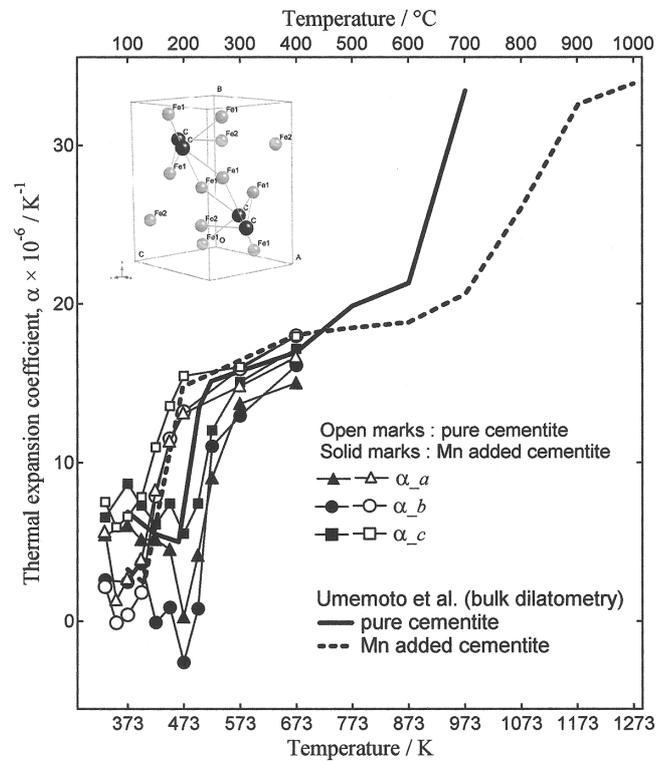


図2 セメンタイトの磁気変態点近傍の熱膨張挙動⁸⁾

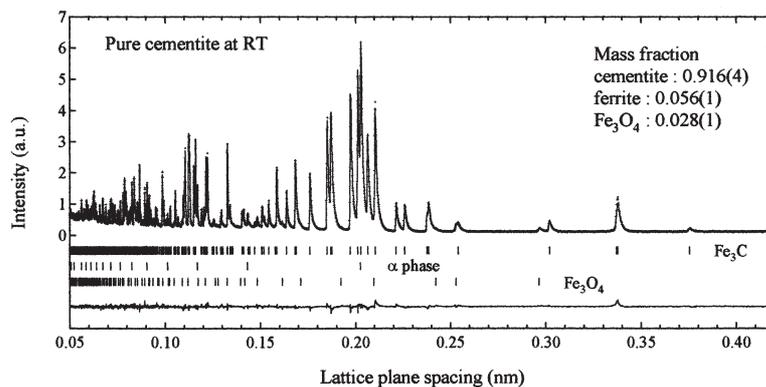


図1 バルクセメンタイトの中性子飛行時間法による回折プロファイルとリートベルト解析⁸⁾

測定が可能である。そこで、Tomota らはFe-Ni-C合金を用いて温度履歴を与えながら各温度で30分間保持して飛行時間法による回折プロファイル変化を調べた^{14, 15)}。温度に伴う回折プロファイルの変化を図3に示す。Fe-33Ni合金に現れるマルテンサイトの結晶構造は体心立方晶(bcc)であった¹⁴⁾が、Fe-30Ni-0.2C合金では図3にみられるように明らかにピーク分離を示し正方晶(bct)である。後者の軸比を求めた結果を図4に示す。(a)を見るとMs点直下で現れたマルテンサイトの軸比は大きい。室温以下でも炭素原子が拡散し保持時間とともに軸比は減少するようであり、サブゼロ後に室温で測定した軸比はフレッシュマルテンサイトの値より低くなっている。また、多くの教科書で「中高炭素マルテンサイトは第一段階焼戻しでε炭化物を析出し0.25% Cマルテンサイトとなる」とされており、低炭素マルテンサイトの場合はどうなるのかは曖昧な状態であった。図4に示すようにFe-30Ni-0.2C合金マルテンサイトでも第一段階焼戻しによって軸比が低下することがわかる。また、残留オーステナイトの回折ピークにおいては変態の進行に伴い半価幅が大きく増加した¹⁵⁾。すなわち、変態ひずみを緩和するために母相内でもすべりが生じ転位密度が増加することがうかがわれる。

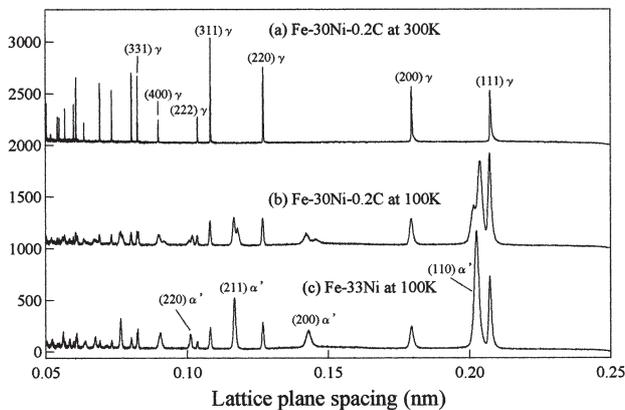


図3 Fe-30Ni-0.2C (a), (b) および Fe-33Ni 合金 (c) の中性子回折プロファイル¹⁵⁾

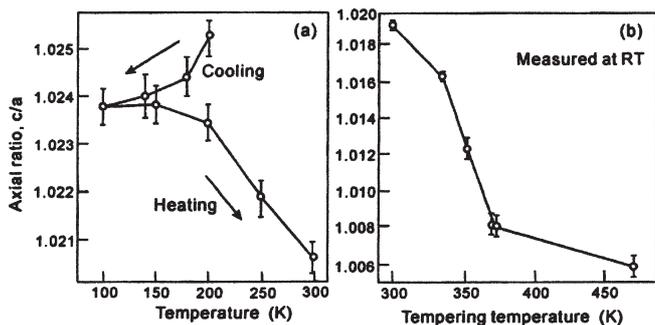


図4 正方晶マルテンサイト軸比の温度依存性¹⁵⁾

中性子その場測定は応力誘起マルテンサイト変態とその後の加熱による形状回復現象を結晶学および内部応力状態に着目して検討するのに適しており、種々な形状記憶合金の研究で利用されている。鉄系形状記憶合金ではFe-Mn-Si系合金の研究¹⁶⁾がある。さらに、TRIP鋼の変形機構の解析に威力を発揮している¹⁷⁻²¹⁾。たとえば、複合組織型TRIP鋼において炭素が1%以上濃縮した残留オーステナイトの降伏強さはマトリックスのフェライトより大きく、残留オーステナイト粒は硬質粒として加工硬化に寄与することやフェライト母相の優先的塑性変形に伴って発生する内部応力がマルテンサイト変態を誘発することなどを定量的に追うことができる^{18, 20)}。このような場合にはオーステナイトは準安定である場合が多く、表面では研磨などによってもマルテンサイト変態しやすいので、体積率のバルク平均を求めるには中性子回折の利用が適当と思われる²¹⁾。

4 拡散変態

4.1 オーステナイト→フェライト変態

前述のReedらはフェライト→パーライト組織のFe-0.4C合金を加熱して恒温保持あるいは連続加熱によるオーステナイトへの逆変態挙動を熱膨張測定と中性子その場回折(角度分散法)を用いて調べ、拡散支配によるオーステナイト粒の成長とセメンタイトの分解に基づく理論的予測結果と比較し概ね良い一致を得た³⁾。詳細な検討には各構成相格子定数の温度依存性などの中性子回折データが有用であり、高度な理論モデル構築に向けてさらなる研究の必要性が指摘されている。しかしながら、中性子回折で信頼性の高いデータを得るには統計向上、すなわち測定時間を長くする必要があり、これまではビーム強度が弱かったために使われなかったようである。

Xuらは溶体化処理した後に焼入れたFe-Mn-Cマルテンサイト合金にステップ的加熱冷却を与え、マルテンサイトの焼戻し、オーステナイトへの逆変態、そして冷却に伴うフェライト変態を飛行時間法で追った²²⁾。各温度での保持時間を60分としたときに図5の結果が得られた。個々の回折ピークはプロファイル解析によって転位密度を同定するには統計が不十分であるが、構成相の体積割合とピーク中心(格子面間隔)を知るには十分である。前述したように全回折ピークを対象にリートベルト解析により体積率を求めた結果が図6である。加熱に伴いマルテンサイトが焼戻され、やがてオーステナイトに変態する。次に冷却に伴ってフェライト変態が起こり、さらにセメンタイトが析出する。ここで、フェライトとオーステナイトの格子定数を求め、温度に対してプロットした結果が図7である。オーステナイト単相域お

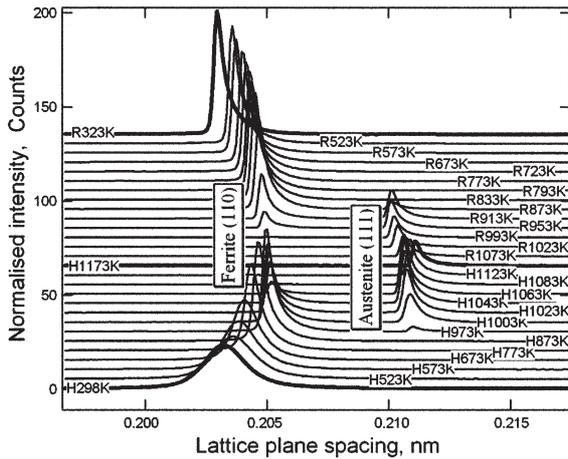


図5 Fe-Mn-C合金の加熱冷却に伴う変態と中性子回折プロファイル変化²²⁾
(H:加熱過程, R:冷却過程)

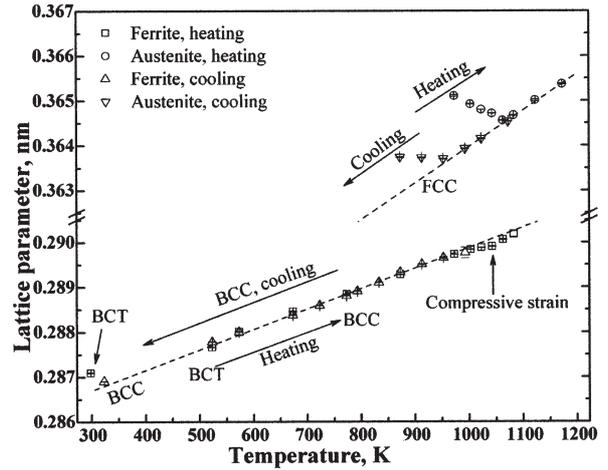


図7 中性子回折によるフェライトとオーステナイトの格子定数の変化²²⁾

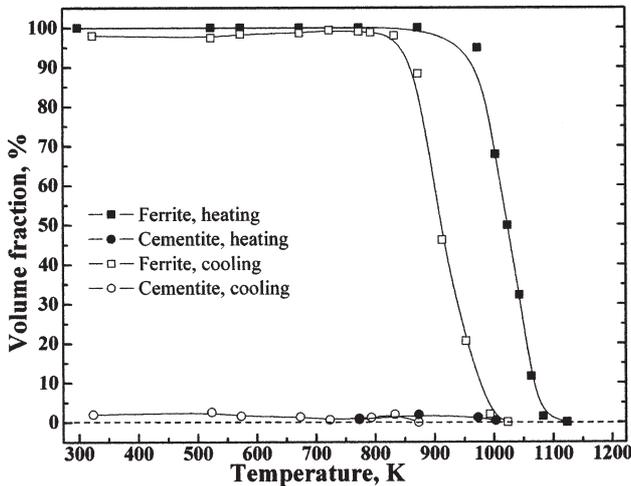


図6 中性子回折によるフェライト体積率の変化²²⁾

よびフェライト単相域の熱膨張・収縮の挙動は(1)式と(2)式でほぼ表される。図7のオーステナイト→フェライト2相域においては両相ともに直線からの偏倚が見られる。加熱時にはセメンタイトが分解しC濃度の高いオーステナイトが生成し、変態の進行とともにC濃度が低下することが偏倚の主要因と考えられる。冷却時にもフェライトが生成するに伴い、オーステナイト中にCが濃縮してゆくが、パーライト変態の開始する濃度以上には濃化しないため、加熱時より偏倚量が小さい。一方、フェライトの圧縮側への偏倚は、変態ひずみによりフェライトが圧縮(静水圧応力)されるためであろうと推定される。この圧縮応力とバランスする引張静水圧応力がオーステナイトに発生しているはずである。さらに、熱膨張率はオーステナイトの方がフェライトより大きいことを考えると、温度変化に伴う熱膨張・収縮差に起因する熱応力も発生する。詳細に解析すればこれら3つの要因を別々に評価

できると思われる(解析中)。

バルク材の平均集合組織を測定できることも中性子回折法ならではのメリットである。X線回折で透過法と反射法を組み合わせる方位分布関数を求めるような苦勞をしなくても、試料内の状態を直接測定できる。たとえば、Bruckner-Gottsteinはマイクロアロイ低炭素鋼(0.065C-0.99Mn-0.006V-0.005Mo-0.07Ti-0.003Nb)の加熱冷却によるフェライト→オーステナイト→フェライト変態による集合組織変化を中性子およびX線回折によって求め、K-S関係に基づくバリエーション選択を検討している²³⁾。また、熱間加工したジルコニウム(Zr)多結晶を変態温度以上に加熱しhcp→bcc変態に伴う集合組織変化、さらにその後の冷却によるbcc→hcp変態に伴う集合組織変化について繰り返し加熱冷却に伴う集合組織の再現性が検討されている²⁴⁾。集合組織発達過程をその場定量測定することは鉄鋼製造プロセスによる組織制御の研究に早急に取り込みたい技術である。

4.2 パーライト変態

フェライトおよびセメンタイトは常温では強磁性であるが、キュリー点が異なる。中性子散乱には核散乱と磁気散乱があるので、同じスピンをもつ偏極中性子ビームを使ったり、試料に磁場をかけることにより、強磁性相と常磁性相の情報を区別した組織解析の手法が開発できると思われ、小角散乱などではすでに多くの実績がある。

オランダDelft工業大学のZwaaggらのグループは、0.33mm厚さのリング状試料を用い、磁気スピンを揃えた偏極中性子ビームを使って温度を変化させ、同時に磁場も変化させて透過法で強磁性相と中性子の相互作用を測定し、得られたパラメータから強磁性を示すフェライトの平均粒径や体積率をその場測定する手法を開発している^{25,26)}。たとえ

ば、Velthuisら²⁵⁾は中炭素鋼 (0.35および0.60 mass %C) を用いてオーステナイトからのフェライト変態とパーライト変態の挙動を調べた。パーライト変態では初期段階で強い multi-domain の挙動が見られるが、フェライト変態の場合にはみられない。続いてOffermanら²⁶⁾は同じ手法を用いて共析組成に近い鋼を用いて恒温保持によるパーライト変態挙動を研究した。パーライト変態率とコロニー粒径の保持時間に伴う変化を求め、パーライト核生成率が時間とともに直線的に増加すること、その勾配が変態温度に依存すること、その場測定したパーライトの平均成長速度は炭素の体拡散を律速機構とする Zener-Hillert の理論と良く一致すること、全体の変態速度はKolmogorovらの理論から偏倚することなど、中性子その場測定により得られたマイクロ組織因子を使って定量的な考察を展開している。

放射光X線を用いる方法では、ベイナイト変態に先立ってオーステナイトの回折プロファイルが広がりC濃度の分配 (C濃度の異なる2つのオーステナイト) を示唆する結果が報告されている²⁷⁾。また、溶接時の組織変化をその場測定する技術も発展しつつある²⁸⁾。このような実験はバルク平均として捕らえることが重要であり、中性子回折の利用が適していると思われるが、連続冷却に伴う析出・相変態を追うには大強度中性子ビームが必要になるので、次世代の装置の登場を待たねばならない。しかし、現在の装置でもモノクロメーター結晶を弾性的に曲げてビームを集光させたり (bent crystal法)、目的に応じて検出器の数や配置を工夫すること等でかなり改善できるため、世界の各実験施設において独自の測定技術開発が続けられている。

5 加工熱処理による組織形成

加工熱処理中に起こる加工硬化、回復、再結晶、析出、相変態といった組織形成過程を刻々と追うことは鉄鋼材料研究者にとって長年の夢であった。これまでは、プロセスの途中で試料を急冷して高温の組織状態を凍結する努力がなされた。転位密度はその場測定の手法がなく塑性変形抵抗から推定されることが多かった。中性子ビーム強度が桁違いに強くなるとこの夢を実現できる可能性が高い。そのことを期待させる現状装置による挑戦的試みを紹介する。すなわち、オーステナイト域からの冷却途中で圧縮塑性変形を与え、相変態へ及ぼす影響を調べることが試みられた^{19, 29)}。チェコ共和国核物理研究所のLukasらが開発した直接通電型加熱装置と1次元位置敏感検出器を組み合わせた角度分散法による測定法によって、フェライト (110) とオーステナイト (111) の変化が同時に測定された²⁹⁾。図8に加工熱処理履歴を示す。各ステップで得られたプロファイルは統計が十分とは言え

ず、本展望シリーズで次回紹介するプロファイル解析を用いた転位密度の同定³⁰⁾には適していなかったため、回折強度から体積率 (図9) とピーク位置から格子定数 (図10) を算出した。オーステナイトに塑性加工を与えるとフェライト変態が促進されるが、変態がある程度進行すると停滞するようにみえる。オーステナイトへの塑性変形の効果を継続して発現させるには、塑性加工を与え続けること (最終的には動的フェライト変態) が重要なのであろう。

6 おわりに

近年、海外では熱処理や溶接などの研究において、その場中性子回折実験が有力な実験ツールとして認識されつつある。ナノ析出や炭化物の溶解挙動の定量測定には本展望シリーズで大沼と鈴木によって説明された小角散乱法³¹⁾が適している。近い将来、加熱・冷却中、あるいは加工中のナノからミクロンオーダーの組織変化をその場測定することを試みてみたい。他の手法ではできず、中性子を使うことによ

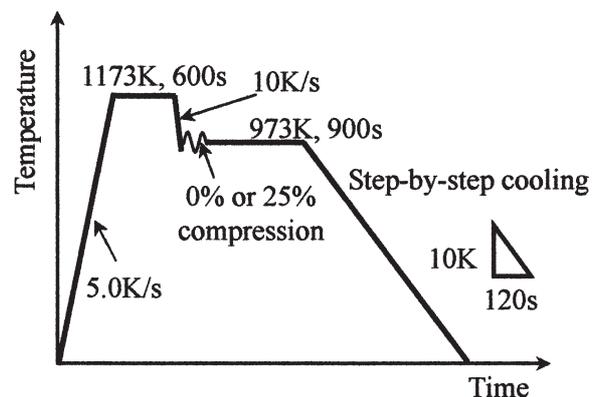


図8 中性子その場回折に用いた加工熱処理パターン²⁷⁾

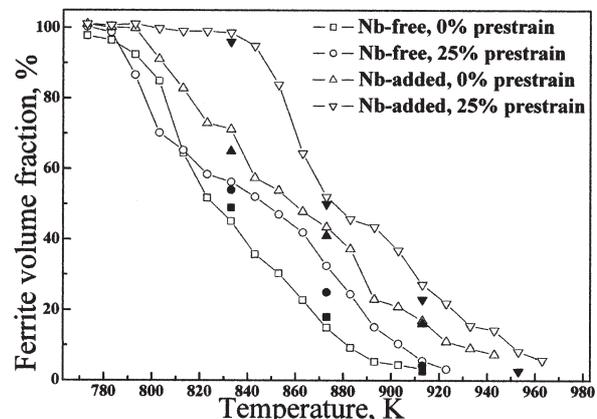


図9 冷却中のフェライト変態におよぼすNb添加とオーステナイト加工の影響²⁷⁾ (塗りつぶしたマークは冷却途中から急冷した試料の組織観察結果)

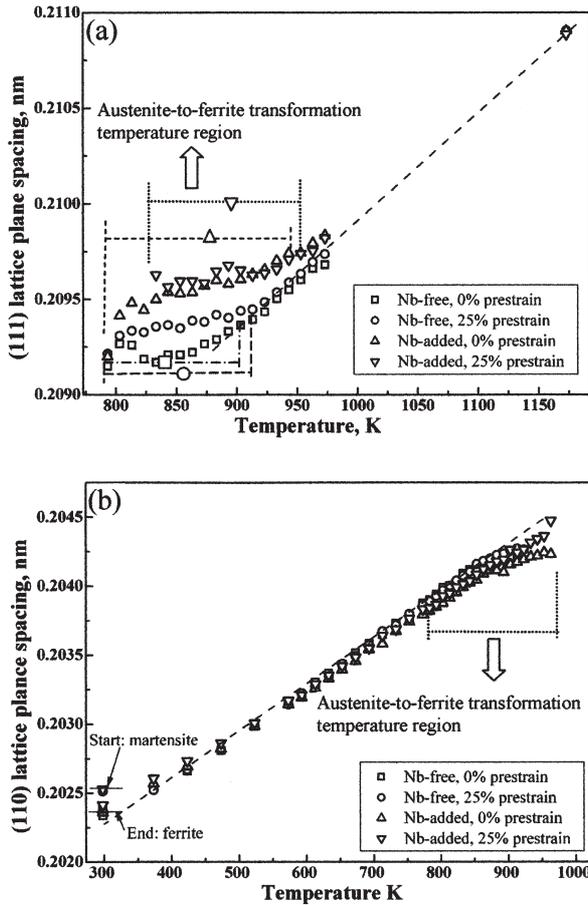


図10 加工熱処理中の構成相の格子定数変化
(a) オーステナイト、(b) フェライト²⁷⁾

て初めて可能となる測定を見極めて、他の手法と相補的に利用することで、マイクロ組織の定量的解析を特性発現機構と関連させて研究できるようにしたいものである。本協会の産発プロジェクト鉄鋼展開研究「中性子利用鉄鋼評価技術の基礎検討に係わる研究」(代表: 友田 陽) では、鉄鋼企業6社、原子力機構、物材機構、茨城大学からメンバーが集まり、鉄鋼研究のブレークスルーをもたらすと期待される新しい評価解析技術の開発について議論を始めた。特に、世界最高性能を有するJ-PARCの装置を有効に活用することが国内鉄鋼業の発展にとってきわめて有意義であると思われる。

参考文献

- 1) ステファヌス ハルヨ, 神山 崇: ふえらむ, 11 (2006) 9, 567. (本展望シリーズ (1))
- 2) M. Onink, C.M. Brakman, F.D. Tichelaar, E.J. Mittemeijer, S. van der Zwaag, J.H. Root and N.B. Konyer: Scripta Metallurgica et Materialia, 29 (1993), 1011.
- 3) R.C. Reed, T. Akbay, Z. Shen, J.M. Robinson and J.H. Root: Materials Science & Engineering A,

- A256 (1998), 152.
- 4) R.C. Reed and J.H. Root: Scripta Materialia, 38 (1998), 95.
- 5) L. Vocadlo, J. Brodholt, G.D. Price, I.G. Wood, D. Dobson, K.S. Knight and W.G. Marshall: ISIS2003, Science Highlights, L. Vocadlo et al.: Earth and Planetary Science Letters, 203 (2002), 567.
- 6) 梅本 実: ふえらむ, 9 (2004), 151.
- 7) 梅本 実, 土谷浩一: 鉄と鋼, 88 (2002), 117.
- 8) S. Harjo, T. Kamiyama, Y. Shiota, Y. Tomota, T. Suzuki and M. Umemoto: CAMP-ISIJ, 18 (2005), 1443.
- 9) 鈴木裕士, 菖蒲敬久: ふえらむ, 11 (2006) 11, 701. (本展望シリーズ (3))
- 10) M.E. Fitzpatrick and A. Lodini: Analysis of Residual Stress by Diffraction using Neutron and Synchrotron Radiation, Taylor & Francis, (2003)
- 11) M.T. Hutchings, P.J. Withers, T.M. Holden and T. Lorentzen: Introduction to the Characterization of Residual Stress by Neutron Diffraction, Taylor & Francis, (2005)
- 12) S. Harjo, Y. Tomota and M. Ono: Acta materialia, 47 (1999), 353.
- 13) S. Harjo, Y. Tomota, S. Torii and T. Kamiyama: Materials Transactions, 43 (2002), 1696.
- 14) S. Harjo, T. Suzuki, Y. Tomota, T. Kamiyama and S. Torii: Jour.Phys.Japan, Suppl./ASR-2000 (2001), 537.
- 15) Y. Tomota, H. Tokuda, S. Torii and T. Kamiyama: Materials Science & Engineering A, A434 (2006), 82.
- 16) Y. Tomota, S. Harjo, P. Lukas, D. Neov and P. Sittner: Journal of Metals, 52 (2000), 32.
- 17) E.C. Oliver: Ph.D Thesis, University of Manchester, (2002), 121.
- 18) Y. Tomota, H. Tokuda, Y. Adachi, M. Wakita, N. Minakawa, A. Moriai and Y. Morii: Acta materialia, 52 (2004), 5737.
- 19) J. Zrník, O. Muransky, P. Lukas, Z. Novy, P. Sittner and P. Hornak: Materials Science & Engineering A, in press (2006: available via www)
- 20) O. Muransky, P. Sittner, P. Lukas, J. Zrník and E.C. Oliver: Proc. of the 3rd Int. Conf. on Advanced Structural Steels, Gyeongju, Korea, (2006), 933.
- 21) 陳 世昌, 塩田佳徳, 遠峰佑二, 友田 陽, 神山

- 崇：鉄と鋼, 92 (2006), 557.
- 22) P.G. Xu, Y. Tomota, Y. Adachi and T. Kamiyama : CAMP ISIJ, 19 (2006), 1260.
- 23) G. Bruckner and G. Gottstein : ISIJ Int., 41 (2001), 468.
- 24) H.R. Wenk, I. Lonardelli and D. Williams : Acta materialia, 52 (2004), 1899-1907.
- 25) Te Velthuis SGE, NH. van Dijk, MTh. Rekveldt, J. Sietsma and S. van der Zwaag : Acta materialia, 48 (2000), 1105-1114.
- 26) S.E. Offerman, L.J.G.W. van Wilderen, N.H. van Dijk, J. Sietsma, M.Th. Rekveldt and S. van der Zwaag : Acta materialia, 51 (2003), 3927-3938.
- 27) S.S. Babu, E.D. Specht, S.A. David, E. Karapetrova, P. Zshack, M. Peet and H..D.H. Bhadeshia : Metallurgical & Materials Transaction A, 36A(2005), 3281.
- 28) Y. Komizo, M. Yonemura, T. Osuki and H. Terasaki : CAMP ISIJ, 18 (2005), 1296.
- 29) P.G. Xu, Y. Tomota, P. Lukas, O. Muransky and Y. Adachi : Materials Science & Engineering A, 435-436 (2006) 46.
- 30) 友田 陽, 鈴木徹也：ふえらむ, (2006) 投稿中 (本展望シリーズ (5))
- 31) 大沼正人, 鈴木淳市：ふえらむ, 11 (2006) 10, 631. (本展望シリーズ (2))
- (2006年10月2日受付)